

70-9
UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR LE GRADE

D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

PAR

HENRI DELARUE

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. I. L.

1^{re} Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ENOLS.

2^e Thèse : PHÉNOMÈNES D'EFFUSION DES GAZ ET APPLICATIONS.

Soutenues le

1930 devant la commission d'examen

MM. V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

M. AUMÉRAS.

CLERMONT-FERRAND
IMPRIMERIE GÉNÉRALE

—
1930

ERRATA

- Page 23, 10^e ligne : diminuait *lire* augmentait.
- Page 24, Tableau :
- 1^{re} ligne : V_o saturé : 6,5 *lire* 6,05.
- 2^e ligne : V_o saturé : 6,5 *lire* 13,3.
- V_o éthylénique : O. *lire* : 3,5.
- 4^e ligne : V_o saturé : 6,5 *lire* : 7,0.
- V_o éthylénique : 52,5 *lire* : 6,5.
- Page 33, 3^e ligne avant la fin : 62,6 *lire* : 51,4.
- 2^e ligne avant la fin : 24,3 *lire* : 20.
- dernière ligne : 8,5 *lire* : 7,7.
- Page 40, 21^e ligne : hydrolisants *lire* : hydrolysants.
- Page 51, Tableau : V_{∞} total, pour C^2H^5MgBr *lire* : 25⁰⁰,0.
- Page 56, 28^e ligne : *supprimer* : en.
- Page 62, 1^{re} ligne : carboxyle *lire* : carbonyle.
- Page 65, Tableau : $F+F$ *lire* : $F+f$.
- Page 69, 23^e ligne : correspondent *lire* : correspond.
- Page 71, 15^e ligne : 1,5435 *lire* : 1,4535.
- Page 78, 2^e ligne : dicétonique *lire* : dicarboxylique.
- Page 79, 31^e ligne : aviaent *lire* : avaient.
- Page 84, 22^e ligne : n_D^{18} *lire* : n_D^{17} .
- Page 90, Formule : $—CO^3—$ *lire* : $—CO^2—$
- Page 91, 36^e ligne : 0 g. 75 *lire* : 0⁰,75.
- Page 108, 16^e ligne : carboxyle *lire* : carbonyle.
- 21^e et 27^e lignes : *lire* γ au lieu de α .
-

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR LE GRADE

D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

PAR

HENRI DELARUE

INGÉNIEUR-CHIMISTE E. C. I. L.

1^{re} Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ENOLS.

2^e Thèse : PHÉNOMÈNES D'EFFUSION DES GAZ ET APPLICATIONS.

Soutenues le

1930 devant la commission d'examen.

MM. V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

M. AUMÉRAS.

Doyen, M. GRIGNARD, O. ✱, ☉ I, C. ✚ P. N., Membre de l'Institut.
Assesseur, M. KÖHLER, O. ✱, ☉ I, ✚, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires :

MM. VESSIOT, O. ✱, ☉ I ; GÉRARD, O. ✱, ☉ I, ✚ C. ;
 RIGOLLOT, ✱, ☉ I, ✚ ; OFFRET, ✱, ☉ I, ✚ ; COUTURIER, ✱, ☉ I, ✚

Professeurs titulaires :

MM. GRIGNARD, O. ✱, ☉ I, C. ✚ P. N., Membre de l'Institut,
 Chimie générale.
 KÖHLER, O. ✱, ☉ I, ✚, Correspondant de l'Institut, Zoologie.
 DULAC, ✱, ☉ I, Calcul différentiel et intégral.
 MASCARAT, ✱, ☉ I, ✚, Astronomie physique.
 SIRE, ☉ I, Mécanique rationnelle et appliquée.
 MEUNIER, ✱, ☉ I, ✚, Chimie industrielle.
 BEAUVERIE, ✱, ☉ I, ✚, Botanique.
 THOVERT, ✱, ☉ I, ✚, Physique.
 CARDOT, ☉, Physiologie générale et comparée.
 VANEY, ✱, ☉ I, ✚, Zoologie.
 LONGCHAMBON, ✱, ☿, Minéralogie théorique et appliquée.
 LOCQUIN, ✱, ☉ I, Chimie générale.
 ROMAN, ☿ I, Géologie.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. DOUIN, ☿, Botanique.
 DEJARDIN, ☿, Physique.
 LEMARCHANDS, ☉ I, Chimie industrielle.
 EYRAUD, ☿, Mathématiques.

Maîtres de Conférences :

MM. AUMÉRAS, Chimie physique.
 FROMAGEOT, Chimie agricole.

Chargés de Cours complémentaires :

MM. BONNET, ☿ I, Zoologie appliquée et Zootechnie.
 MAYET, ✱, ☿ I, Anthropologie.
 DONCIEUX, ☿ I, P. C. N. supérieur.
 PELOSSE, ☿ I, Sériciculture.
 SEYEWETZ, ✱, ☿ I, Matières colorantes artificielles.
 M^{lle} BACHRACH, ☿, Physiologie.

Secrétaire :

M^{me} NÉTEN, ☿.



A MES PARENTS,

FAIBLE TÉMOIGNAGE D'AFFECTION
ET DE GRATITUDE

A MON ONCLE F. PICREI,



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

M. LE DOYEN GRIGNARD

Membre de l'Institut, Prix Nobel,
Professeur de Chimie générale à la Faculté des Sciences de Lyon,
Officier de la Légion d'Honneur.

HOMMAGE DE PROFONDE RECON-
NAISSANCE ET DE RESPECTUEUX
ATTACHEMENT.

INTRODUCTION

La chimie des corps instables a toujours passionné les chercheurs, d'abord poussés par le désir d'obtenir et d'étudier ces produits souvent peu connus, ensuite attirés par l'espoir de réaliser avec eux des réactions ou des synthèses nouvelles.

Dans cette catégorie, se trouvent les énoles, qui, tautomères des cétones, des aldéhydes, et même des acides et éthers sels, peuvent présenter les caractères d'alcools non saturés.

C'est un groupe de ces corps, et leurs dérivés que, dans ce travail, nous nous sommes efforcé de préparer et d'étudier.

Historique. — Les cétones étaient autrefois considérées comme des produits de constitution unique, caractérisée par la présence du groupement CO. Elles peuvent exister, en réalité, sous deux formes tautomères, nettement distinctes au point de vue constitutionnel.

C'est vers 1887 que, pour la première fois, furent remarqués de tels phénomènes : Cette année-là, Friedlander et Muller (1) obtiennent, par méthylation du carbostyryle, deux dérivés méthylés, l'un à l'azote, l'autre à l'oxygène.

En 1890, Michaël (2) remarque que certains corps, comme la phloroglucine, se comportent comme des cétones vis-à-vis de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine, et comme des alcools, vis-à-vis de l'isocyanate de phényle. Il constate également que l'isatine donne deux dérivés potassiques, dans lesquels le métal est relié soit à l'azote, soit à l'oxygène.

NOTA. — Dans toute notre bibliographie, le premier nombre représente l'année, le 2^e le tome, et le 3^e la page de l'ouvrage indiqué.

(1) FRIEDLANDER et MULLER, *Berichte* (1887) 20-2009.

(2) MICHAEL, *Journ. prak. Chem.* (1890) 42. 19.

Ces savants admirent alors que les cétones étaient capables d'exister sous deux formes, bien qu'une seule fut connue. Celle qui donne des dérivés à l'oxygène fut appelée forme énolique, comme résultant de la migration d'un atome d'H en α du CO, sur l'atome d'O de ce dernier, avec création d'une double liaison en α de l'OH formé :



A l'appui de cette hypothèse de la forme énolique, nous citerons l'obtention de nombreux dérivés énoliques, au cours des années qui suivirent :

En 1891, Klinger et Standke (1) par action du sodium sur le chlorure de benzoyle, obtiennent le dibenzoate de l'énol de la benzoïne. Par la même réaction sur les chlorures d'acides gras, ils devaient obtenir en 1898 (2) les diether-sels des acyloïnes énoliques. Mais la saponification de ces éther-sels d'énols les ramenait invariablement aux acyloïnes cétoniques normales.

En 1891, Forster (3) isole le benzoate d'énol du camphre benzoylé.

En 1894, 1896 et 1899, nous retrouvons certains travaux concernant les énolates métalliques, entre autres, les ferriques, généralement colorés (4).

En 1895, Curtis (5) prépare l'éther oxyde éthylique de l'acétylacétonénol, à partir de l'énolate argentique de cette dernière.

En 1896, Paal et Sterne (6) présentent une étude sur des dérivés halogénés énoliques d'une γ dicétone aromatique.

En 1902, Bouveault et Locquin (7), traitant par l'acide sulfurique, certains acides β cétoniques monosubstitués, obtiennent les sulfates de leurs énols.

(1) KLINGER et STANDKE, *Berichte* (1891) 24, 1268.

(2) KLINGER et STANDKE, *Berichte* (1898) 31, 1217.

(3) FORSTER, *Journ. Chem. Soc.* (1891) 79.987. et 81.265.

(4) CLAISEN, *Annalen* (1894) 281.340.

TRAUBE, *Berichte* (1896) 29.1717.

KNORR, *Annalen* (1899) 306.376.

(5) CURTIS, *Amer. Chem. Journ.* (1895) 17.435.

(6) PAAL et STERNE, *Berichte* (1896) 29.2092, (1899) 32.530.

(7) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.* (1902) 31.1061,

La même année, Grignard (1), essayant l'action de son réactif sur l'éther acétylacétique, constate que ce dernier réagit uniquement sous sa forme énolique.

Zélinisky (2) observe le même phénomène avec l'acétylacétone.

En 1904, Claisen (3) remarque que le tribenzoylméthane est susceptible de se présenter sous la forme dicétomonoénolique.

En 1905, Goldschmidt (4) obtient les phényluréthanes de certains énols.

En 1906, Bouveault et Locquin (5) donnent la préparation des acyloïnes obtenues sous forme de dérivé disodé énolique. Par action du chlorure d'acétyle sur l'énolate sodique, ils obtiennent le diacétate d'acétoïne-énol.

En 1908, Arbusow (6) obtient l'éther méthylique du pulégonénol.

En 1909, Semmler (7), traitant certains aldéhydes par l'anhydride acétique, prépare les acétates de leurs énols.

A cette époque, les formes énoliques libres n'existaient qu'à l'état d'hypothèse, servant à expliquer certaines réactions anormales des cétones. Toutes les fois qu'on avait essayé d'isoler un énol par saponification d'un dérivé (d'un éthersel, en particulier), on avait retrouvé, invariablement, la cétone initiale, l'instabilité des énols libres ne permettant pas de les saisir.

La préparation accidentelle de certains énols vint confirmer cette hypothèse :

En 1911, Knorr et Fischer (8) obtiennent l'énol de l'acétylacétone.

De nombreux travaux physico-chimiques, relatifs aux β -dicétones, commencés vers cette même époque, aboutirent au résultat suivant :

Ces cétones contiennent normalement une certaine proportion d'énol libre. Cette proportion correspond à un équilibre entre les deux formes tautomères.

(1) GRIGNARD, *Comptes rendus Acad.* (1902) 134.849.

(2) ZELINSKY, *Berichte* (1902) 35.2139.

(3) CLAISEN, *Berichte* (1904) 36.3674.

(4) GOLDSCHMIDT, *Berichte* (1905) 38.1096.

(5) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.* (1906) 35.629.

(6) ARBUSOW, *J. Soc. Chim. russe* (1908) 40.646 d'après Z. B.

(7) SEMMLER, *Berichte* (1909) 42.2014.

(8) KNORR et FISCHER, *Berichte* (1911) 44.2771.

En 1920, Meyer et Scholler (1) isolent l'énol de l'éther acétylacétique, à 98 % de pureté, par des distillations aseptiques du produit courant.

En 1921, Meyer et Hopff (2) isolent l'énol de l'acétylacétone par le même procédé.

En 1922, Dieckmann (3) obtient les énoles du méthyl-dibenzoyl-méthane, de l' α — γ —diphényl-acétylacétate d'éthyle et de la méthyl-benzoyl-acétone.

C'est alors que Grignard et Savard (4) remarquèrent l'énolisation de la pulégone sous l'action des organo-magnésiens, ajoutant une nouvelle réaction à l'ordre de ce réactif si fécond. Ces auteurs donnent également une méthode de préparation des énoles, basée sur la propriété précédente ; et sur ce fait que les éthers-sels d'énoles peuvent être saponifiés en l'absence de toute substance capable de tautomériser ces corps : Ils isolèrent ainsi les deux pulégonénols et le menthonénol.

Depuis, la question des énoles fut reprise au laboratoire de M. le Professeur Grignard.

Avec Blanchon (5), il étudia l'action énoisante des magnésiens sur de nombreuses cétones : Carvone, thuyone, cyclohexanones, oxyde de mésityle, etc., et put même isoler certains énoles.

Nous nous sommes efforcé, dans ce travail, de généraliser la méthode de préparation des énoles, découverte par Grignard et Savard.

Pour chaque cétone étudiée, notre travail comprenait deux parties :

1^o L'étude de l'énolisation par les organo-magnésiens.

2^o La partie expérimentale proprement dite, au cours de laquelle, nous faisons l'étude, non seulement de la forme énoïque, et de ses dérivés, mais aussi des réactions accessoires qui accompagnent l'énolisation.

Nos recherches comprennent donc :

1^o La mise au point d'une méthode rapide et suffisamment précise, de détermination de l'énolisation par les magnésiens et de dosage des énoles libres.

(1) MEYER et SCHOLLER, *Berichte* (1920) 53.1410.

(2) MEYER et HOPFF, *Berichte* (1921) 54.579.

(3) DIECKMANN, *Berichte* (1922) 55.2470.

(4) SAVARD, Thèse, Université de Lyon (1926).

(5) BLANCHON, Université de Lyon, Thèse sous presse.

GRIGNARD et BLANCHON, *Ann. Chim. de Pologne* (1929) 9.547.

2° L'étude d'une cétone éthylénique, l'Isophorone, de constitution assez voisine de celle des pulégones, dont Grignard et Savard avaient pu obtenir et étudier les énols dans de bonnes conditions.

3° L'étude de dicétones α , β , et γ .

Nous avons consacré: Un chapitre à l'étude d'une α dicétone: l'Undécane-dione-2-3; deux autres à celle des deux corps β dicétoniques classiques: l'acétylacétone et l'éther acétylacétique; et un dernier à celle de la γ dicétone la plus usuelle: l'acétonylacétone.

Il me reste, après cet exposé d'ensemble, que j'ai voulu faire aussi bref que possible, à accomplir un devoir qui m'est particulièrement cher: remercier ceux qui m'ont guidé tout le long de mon travail: Mon Maître, M. le Doyen V. Grignard, auprès de qui j'ai toujours trouvé, jointe à la plus grande bienveillance, la science la plus sûre et les idées les plus fécondes. Jamais arrêté par une difficulté, il n'a cessé de me prodiguer, durant les deux années que j'ai passées à son laboratoire, les conseils les plus éclairés. J'ai toujours trouvé près de lui, avec un appui scientifique incomparable, le soutien moral de tous les instants et je ne saurais lui être trop reconnaissant.

MM. les Professeurs Locquin, Job et Auméras, M. Dœuvre, Chef de Travaux, dont les avis aussi précieux que bienveillants, ont été pour moi d'un grand secours, dans mes recherches quelquefois bien ingrates.

Je tiens enfin à remercier particulièrement la Société Anonyme de Produits Chimiques et Matières Colorantes de Saint-Denis, dont l'appui matériel m'a permis d'effectuer mes recherches.

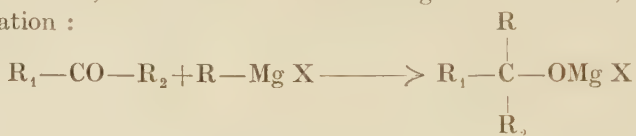
I^{re} PARTIE

I) MÉTHODES de MESURE de l'ÉNOLISATION II) ACTION des MAGNÉSIENS sur l'ISOPHORONE.

CHAPITRE I^{er}

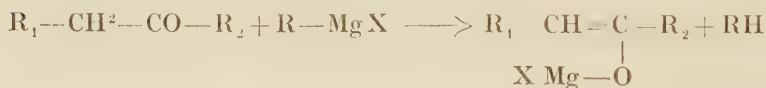
Détermination de l'Enolisation des Cétones par les Organes magnésiens

Quand un organo-magnésien réagit sur une cétone, il y a, normalement, formation d'alcoolate magnésien tertiaire, selon l'équation :



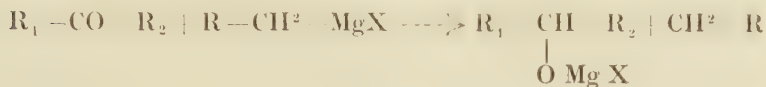
après décomposition de l'oxonium intermédiaire. Cette décomposition est parfois accompagnée de certains phénomènes, sur l'explication desquels nous reviendrons ultérieurement :

Il arrive ainsi que le radical R du magnésien s'élimine avec un atome d'hydrogène pris sur un des radicaux R₁ ou R₂. Il y a alors création d'une double liaison en α du groupement O Mg X, et formation d'énolate magnésien : C'est ce qu'on appelle *l'énolisation* :



Il se peut aussi que le radical R, en s'éliminant, perde un de ses atomes d'hydrogène, qui reste fixé au carbone portant le groupement O Mg X ; R s'élimine alors à l'état d'hydrocar-

bure éthylénique (R moins H) et tout se passe comme s'il y avait *réduction* de la cétone initiale en alcool secondaire :



A) Description de la Méthode employée (1).

On reconnaît donc qu'un magnésien énoïse une cétone lorsque la réaction est accompagnée d'un dégagement d'hydrocarbure saturé; tandis que la cétone est réduite si c'est un hydrocarbure éthylénique qui se dégage.

Toutes nos mesures d'énolisation ont été faites d'après la même méthode. Cette dernière consiste à recueillir les gaz dégagés au cours de la réaction d'un excès de magnésien sur une quantité connue de cétone et en utilisant l'éther anhydre comme milieu réactionnel.

Notre méthode est sensiblement celle étudiée par Zerewitinow (2) et par Hibbert et Sudborough (3) pour le dosage de l'H. actif.

Ces auteurs opéraient dans un milieu ayant une faible tension de vapeur : l'oxyde d'amyle ou la pyridine par exemple. Or, ce n'est pas là le solvant habituel des organo-magnésiens. Il nous fallait opérer dans l'éther anhydre. C'est ce qu'avaient déjà fait MM. Grignard et Savard qui recueillaient l'hydrocarbure saturé qui se dégageait, lors de l'énolisation de la pulégone après lui avoir fait traverser un bon réfrigérant ascendant, destiné à condenser l'excès d'éther entraîné. Ils obtenaient ainsi un gaz saturé de vapeur d'éther, dont ils mesuraient le volume. Cette méthode, bonne en soi, avait l'inconvénient de nécessiter d'assez grandes quantités de réactifs. C'est pourquoi nous avons utilisé un autre appareil, basé sur le même principe, mais permettant d'opérer avec seulement un ou deux millièmes de molécule de substance.

Cet appareil nous a servi aussi bien aux déterminations d'énolisation par les magnésiens, qu'au dosage des (OH) et des H actifs en général.

(1) NOTA. — Cette méthode a déjà été utilisée par MM. Grignard et Blanchon (*Ann. Chim. Pol.* (1929) 9-547).

(2) ZEREWITINOV, *Berichte* (1902) 35.3913, (1907) 40.2023, (1908) 41.2243, (1914) 47.1658.

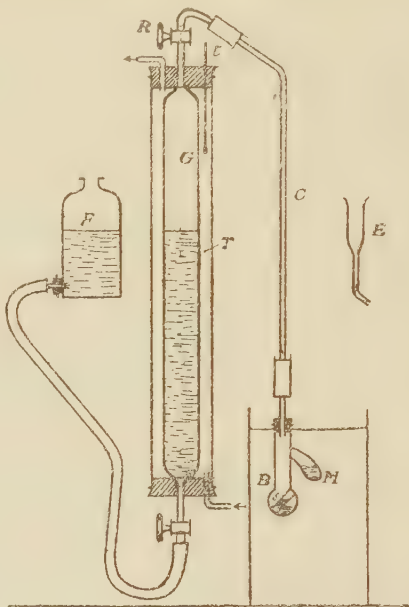
(3) HIBBERT et SUDBOROUGH, *Chemie Soc.* (1903) 19.285.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'appareil se compose de deux parties essentielles :

1° Un petit ballon (B) de 20 à 30 Cm³ de capacité, portant une ampoule latérale (M) de 7 à 8 Cm³. En S, une petite éprouvette de verre destinée à introduire la substance. Le tout est plongé dans une grande cuve d'eau froide, servant de thermostat.

2° Une burette graduée (G) de 150 Cm³ de capacité, genre burette de Bunte, munie d'un robinet (R) entourée d'un thermostat à eau courante (T) et reliée par un caoutchouc à un flacon tubulé (F) de 250 Cm³. En (t), un thermomètre permettant d'apprécier le demi-degré. Ces deux parties sont réunies entre elles par un tube capillaire (C), et des joints de bon caoutchouc, permettant la souplesse nécessaire au maniement de (B).



MODE OPÉRATOIRE.

Après de nombreux essais, nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant qui nous a donné les meilleurs résultats :

1° *Préparation de l'expérience.* — La substance (0 g. 15) est pesée dans la petite capsule (S) et introduite dans le ballon (B) avec un ou deux Cm³ d'éther anhydre. A l'aide du petit entonnoir (E) 5 Cm³ de magnésien sont introduits en (M).

Ce magnésien est à une concentration d'environ 2 Mol. (R-Mg X) par litre. La quantité employée correspond à un grand excès

de magnésien, au moins 5 fois la quantité nécessaire (1).

Le ballon (B) est alors mis en place, et la clé du robinet (R) enlevée. Le magnésien contenu en (M) s'altère toujours un peu au cours du transvasement, au contact de l'humidité de l'air. Il se forme un peu d'hydrocarbure saturé RH, qui reste en grande partie dissous dans l'éther du magnésien. Il importe de le chasser par une douce ébullition de quelques minutes.

2° *Mise en équilibre.* — (B) est alors plongé dans son thermostat. Au bout d'une dizaine de minutes, l'équilibre de température est atteint. La burette (G) étant remplie d'eau, le robinet (R) est remis en place. On établit la communication entre (B) et (G), et (F) est abaissé pour causer une petite dépression devant faciliter le passage du gaz dans (G).

3° *Réaction.* — (B) est sorti de son thermostat et plongé dans un récipient contenant, soit de l'eau tiède, soit de la glace, selon la température à laquelle on veut faire la réaction, puis on renverse doucement (B) de façon à faire écouler peu à peu le magnésien sur la substance. La réaction a lieu et le niveau de l'eau s'abaisse en (G) par suite du dégagement gazeux.

Il faut éviter de faire distiller de l'éther en (G).

Quand tout le magnésien a été versé sur la substance, la réaction est largement achevée. Mais il reste toujours une partie de l'hydrocarbure saturé, dissous, dans le milieu réactionnel ; il importe de l'en chasser.

A cet effet, on porte à une douce ébullition la masse réactionnelle. On observe encore un dégagement, le gaz contenu dans (B) est chassé par les vapeurs d'éther qui arrivent alors au capillaire, et s'y condensent. Il ne faut pas faire passer d'éther dans (G). C'est à ce moment qu'il faut fermer le robinet (R).

4° *Seconde mise en équilibre.* — (B) est replongé dans son thermostat. Au bout d'une dizaine de minutes l'équilibre est rétabli, comme la première fois, à part cette différence que dans (B) il n'y a plus que de la vapeur d'éther.

(1) *NOTA.* — Il a été constaté, et, en particulier, par MM. Grignard et Savard (Savard, thèse page 13) que l'énolisation était indépendante des proportions relatives des réactifs. Dans le cas présent, il importe que la totalité de la substance réagisse, c'est pourquoi nous n'hésitons pas à employer un si grand excès de magnésien. La concentration du magnésien est, elle aussi, sans influence sensible sur l'énolisation, de même que la dilution de la substance.

5° *Lecture du volume gazeux.* — On élève alors le flacon F de telle sorte que les niveaux de l'eau en (G) et en (F) soient à la même hauteur et on ouvre (R). Le niveau remonte en (G) par suite de la dépression existante en (B), puis il s'arrête. C'est le moment de lire le volume gazeux. On le lit immédiatement après l'arrêt, en maintenant toujours le même niveau dans (F) et dans (G). La lecture est ainsi faite sous la pression atmosphérique.

Si l'on attend plus longtemps, on voit le niveau monter peu à peu dans (G). C'est qu'en effet, l'hydrocarbure se redissout dans l'éther.

Soit V Cm³ le volume gazeux mesuré, sous la pression barométrique H et à la température t du thermostat entourant (G.)

Soient F et f les tensions de vapeur de l'éther et de l'eau à la température t. Le volume du gaz ramené à 0°, sous 760^m/m est :

$$V_0 = V \times \frac{H - (F + f)}{760} \times \frac{273}{273 + t}.$$

CAUSES D'ERREUR ET PRÉCISION DE LA MÉTHODE.

Les causes d'erreur de cette méthode sont assez nombreuses. Elles portent sur les mesures :

- 1° Du volume gazeux V.
- 2° Des pressions H, F et f.
- 3° De t.

L'erreur sur V provient surtout de la redissolution du gaz dans l'éther. Surtout avec les hydrocarbures facilement condensables cette redissolution est rapide, il n'y a pas d'arrêt précis dans la montée du liquide, lors du rétablissement de l'équilibre. La lecture de V est difficile et selon les cas, V ne peut être évalué à moins de 0,5 à 1 Cm³ près. La précision est d'autant meilleure que l'hydrocarbure est plus léger.

L'erreur sur les pressions porte principalement sur la tension de vapeur de l'éther (F) qui varie rapidement avec la température t ; et la précision de F dépend de celle de t.

Pour avoir une approximation suffisante, il est nécessaire d'évaluer t à moins de 1° près. La précision au 1/2 degré est satisfaisante. Une autre cause d'erreur provient de ce que les solutions magnésiennes ont des tensions de vapeur différentes

de celles de l'éther pur, à une température donnée. Mais cette influence est négligeable par rapport aux deux causes précédentes portant sur V et sur t .

Cette méthode nous a donné des erreurs ne dépassant pas 5%. Nous avons fait de nombreux essais sur l'acide benzoïque pur. Nous obtenions une teneur variant de 95 à 105% en acide benzoïque. Les résultats sont sensiblement constants.

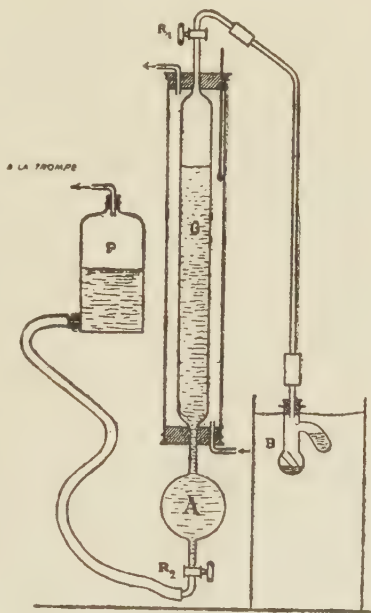
B) Modification de la Méthode.

Quand nous avons étudié l'énolisation des β dicétones par les magnésiens, celle-ci s'est toujours montrée très forte ou totale.

Nous avons voulu savoir si elle serait seulement partielle, en opérant à basse température. S'il est relativement facile de faire la réaction à basse température, il reste à chasser ensuite l'hydrocarbure dissous. Pour cela, il faut faire bouillir la solution étherée, et le chauffage peut, à priori, poursuivre l'énolisation. Rien ne dit, en effet, que la chaleur ne détruit pas le complexe magnésien dans le sens de l'énolisation. Aussi nous avons cherché à provoquer le dégagement de l'hydrocarbure, sans élever la température du produit de la réaction. Pour obtenir l'ébullition de l'éther à cette basse température, nous avons imaginé de raréfier le gaz dans l'appareil qui a été modifié de la façon suivante :

APPAREIL

Le ballon à ampoule (B) où se fait la réaction, a été pris le plus petit possible. Sa capacité totale est de 20 Cm³ au plus. La burette graduée (G) a été munie d'un ballon (A) de 200 Cm³, soudé à sa base, de manière à pouvoir augmenter le volume disponible. Le flacon (F) peut être relié à une trompe à eau.



FONCTIONNEMENT.

L'état d'équilibre préliminaire à la réaction est le même que dans le cas ordinaire. (F) n'est pas relié à la trompe.

La réaction magnésienne se fait comme d'habitude, très lentement et en agitant (B) dans le mélange réfrigérant, pour éviter toute élévation de température. Le dégagement gazeux peut être inappréciable, par suite de la solubilité de l'hydrocarbure dans l'éther, à cette température.

Pour faire dégager le gaz dissous, (F) est relié à la trompe, et la pression intérieure abaissée progressivement. Le niveau baisse dans (G) et arrive même dans le ballon auxiliaire (A). L'éther ne tarde pas à entrer en ébullition. Quand le dégagement est terminé, on ferme les robinets (R_2) et (R_1), et on rétablit la pression atmosphérique dans (F).

Pour la mise en équilibre, on ramène le gaz dégagé dans (G) à la pression atmosphérique en ouvrant (R_2).

De la sorte, il ne reste sensiblement dans (B) que de la vapeur d'éther saturante ; on est ramené aux conditions finales habituelles, et on termine l'opération à la manière ordinaire.

RÉSULTATS.

Il faut opérer très rapidement pour faire la lecture du volume gazeux. Etant donné la basse température qui règne dans (B), la dissolution du gaz dans l'éther est rapide, et le niveau liquide continue à monter assez rapidement dans la burette graduée.

Nous avons essayé la méthode sur l'acide benzoïque pur. Les erreurs sont du même ordre de grandeur que dans la méthode habituelle.

Cette méthode nous a permis de constater certains faits relatifs à l'énolisation des β dicétones par les magnésiens. Nous en parlerons ultérieurement.

C) Mesure de la réduction.

D'autre part, en prévision d'un phénomène de réduction, nous recueillions toujours, après la lecture du volume gazeux dégagé lors d'un essai d'énolisation, la totalité du gaz dans une burette de Bunte. Là, il était d'abord lavé à l'eau froide, qui dissout la vapeur d'éther. Ceci avait pour effet de réduire son

volume à la moitié environ. (Disparition de la tension de vapeur (F) de l'éther, voisine de $1/2$ atmosphère à la température ordinaire). Ensuite, le gaz était lavé à l'eau de Brome, qui absorbe l'hydrocarbure éthylénique, puis rincé à l'eau, pour éliminer le Brome dont la tension de vapeur aurait augmenté le volume résiduel et faussé le résultat. La quantité absorbée par l'eau de Brome représente l'hydrocarbure éthylénique et permet d'évaluer la réduction.

Il ne faut pas se fier outre mesure, à cette absorption par l'eau de Brome, car il arrive que certains hydrocarbures saturés, tels que le butane tertiaire, fixent assez rapidement le brome pour donner des dérivés de substitution, ce qui fausse les résultats, et d'autant plus que l'expérience dure plus longtemps.

Dans ces cas-là, on observe :

1° Une absorption rapide par l'eau de Brome, qui correspond à la fixation de Br^2 sur la double liaison éthylénique et à la condensation du dibromure formé.

2° Une autre absorption, relativement lente, qui correspond à la formation de dérivés de substitution de l'hydrocarbure saturé. Cette seconde absorption continuerait jusqu'à la disparition totale de l'hydrocarbure saturé. Aussi, il est bon de laver à l'eau, pour éliminer l'excès de Brome, dès que la première absorption, rapide, est terminée.

Le volume de gaz absorbé représente ce qu'il y avait d'hydrocarbure éthylénique. Il suffit de ramener son volume à l'état sec, à 0° , sous $760^{\text{m}}/\text{m}$, et de le comparer avec le volume (ramené aussi à 0° - $760^{\text{m}}/\text{m}$) de l'hydrocarbure total dégagé au cours de la réaction pour déterminer à la fois l'énolisation et la réduction.

CHAPITRE II

L'ISOPHORONE

Son énoisation - Ses dérivés

I. — GÉNÉRALITÉS.

Bien que l'Isophorone soit connue depuis plus de trente ans, l'action des organo-magnésiens sur cette cétone n'avait pas été étudiée.

Nous avons choisi l'Isophorone, pour notre étude, parce qu'elle a une certaine ressemblance de constitution avec la pulégone, dont MM. Grignard et Savard ont pu isoler l'énol libre sans grandes difficultés, puisque cet énol s'est montré particulièrement stable.

Tout permettait de supposer que la stabilité du pulégonénol était due à la présence de deux doubles liaisons conjuguées dans le cycle. Or, l'énol de l'Isophorone possède, lui aussi, deux doubles liaisons conjuguées dans le cycle. Il nous était donc permis d'espérer que cet énol serait stable, à la façon du pulégonénol.

Nous espérions aussi, que, comme la pulégone, l'Isophorone s'énoliserait facilement sous l'influence du réactif de Grignard.

II. — ÉNOISATION DE L'ISOPHORONE.

Notre but étant, principalement d'isoler la forme énolique libre afin de pouvoir étudier ses propriétés, nous n'avons pas fait cette étude avec tous les organo-magnésiens.

Nous avons seulement recherché ceux qui seraient les plus commodes, en vue de la préparation de l'énol,

En effet :

MM. Grignard et Savard (1), puis Grignard et Blanchon (2), avaient déjà observé :

1° Que les magnésiens énoisaient d'autant plus que l'atome de carbone portant le groupement Mg X était plus substitué.

2° Que, dans un même groupe de radicaux d'organo-magnésiens, l'énolisation augmentait, mais peu, avec la condensation en carbone.

3° Et que, dans les mêmes conditions, l'énolisation augmentait mais encore peu, lorsque la masse atomique de l'halogène diminuait.

Aussi, étant donné le but que nous poursuivions, nous avons utilisé seulement les magnésiens suivants :

C^2H^5 — Mg Br	magnésien primaire
iso C^3H^7 — Mg Br	— secondaire
tert C^4H^9 — Mg Cl	— tertiaire

Nous avons, de plus, cherché à obtenir l'énolisation maximale. Nous opérions donc à la température d'ébullition de l'éther c'est-à-dire vers 40°.

Nous avons dressé le tableau suivant, qui donne les résultats de l'étude de l'action énoisante des magnésiens sur l'isophorone :

(Voir tableau page suivante.)

CONCLUSIONS

La réaction normale, conduisant à la formation d'alcools tertiaires, devient presque une exception, dans le cas de l'Isophorone. Il n'y a que le magnésien primaire : C^2H^5 Mg Br, qui la donne, avec un rendement atteignant 65%.

Par contre, les phénomènes d'énolisation et de réduction sont importants.

Il semble que les petits écarts que nous avons observés dans nos mesures sont dus à l'influence des conditions de réaction, telles que la concentration des réactifs et la variation de la température d'ébullition, qui en résulte. Nous pouvons compter, avec iso- C^3H^7 Mg Br, sur une énoisation moyenne de 75% avec une réduction de 25% ; tandis qu'avec tert. C^4H^9 Mg Cl, l'énolisation est de 56% et la réduction de 42%.

(1) SAVARD, Thèse (1926), Université de Lyon. *Bull. Soc. Chim. Belg.* (1927), p. 97.

(2) GRIGNARD et BLANCHON, *Ann. de Chim. Pol.* (1929), p. 547.

MAGNÉSIEN DE	ISOROPHORONE EN GRAMMES	V _{CC} TOTAL	H $\frac{m}{m}$	T ₀ DU GAZ	F + f $\frac{m}{m}$	V ₀ TOTAL	V ₀ SATURÉ	V ₀ ÉTHYL- ÉNIQUE	Énolisation $\frac{m}{m}$	RÉDUCTION $\frac{m}{m}$	RÉACTION NORMALE $\frac{m}{m}$
C ² H ⁵ Br	0,106	25,0	750	26°	560	6,05	6,5	0	35	0	65
Iso C ³ H ⁷ Br	0,132	81	750	25	540	16,9	6,5	0	79	21	0
Tert. C ⁴ H ⁹ Cl	0,0815	63	747	24,5	530	18	12,8	5,2	72,3	28,8	0(—1)
	0,0815	42	747	23	504	13,4	6,5	52,5	52,5	48,5	0
	0,128	60	751	22,5	494	20,2	12,6	7,6	60,5	37,5	2
C ² H ³ Zn 1	0,147	5,5	747	24	520		1,6		6,8		

Nous observons, dans le cas présent, la même gradation qu'avaient observée MM. Grignard et Savard dans le cas de la pulégone et de la menthone (1), et MM. Grignard et Blanchon dans le cas d'autres cétones : Carvone, Thuyone, Cyclohexanones, Oxyde de Mésityle, etc... (2). C'est-à-dire que l'ordre :

Primaire-secondaire-tertiaire

s'observe encore, surtout au point de vue de la réduction, puisque C^2H^3 Mg Br, ne réduit pas ; iso- C^3H^7 Mg Br réduit 25%, et tert C^4H^9 Cl réduit 45% en moyenne.

Une semblable gradation avait déjà été observée par Stass (3) qui avait étudié l'action réductrice des organo-magnésiens.

L'isophorone est jusqu'à présent la seule cétone qui subisse à la fois l'énolisation et la réduction, sans formation d'alcool tertiaire : dans les cas actuellement connus, on n'a jamais constaté qu'une réaction normale partielle, accompagnée de réduction ou d'énolisation, mais jamais des deux ensemble.

L'alcool de réduction serait l'Isophorol. Cet alcool secondaire n'est pas encore connu. Toutes les fois qu'on a essayé d'hydrogéner l'Isophorone, soit catalytiquement, soit par le sodium et l'alcool, on n'a jamais pu l'obtenir, car la double liaison s'hydrogène toujours avant le groupement cétonique : On ne connaît que la dihydroisophorone (4) et le dihydroisophorol (5).

Les organo-magnésiens, ayant l'avantage de ne pas réagir sur la double liaison, conduisent à l'Isophorol.

Nous avons essayé d'isoler cet alcool, mais nous nous sommes heurtés à de grandes difficultés pratiques. Ce travail fera l'objet d'un complément au présent chapitre.

Nos essais ont porté :

1° Sur l'iso- C^3H^7 Mg Br, qui énolese fortement. Nous sommes tombés sur la difficulté consistant à séparer les produits de la réaction.

2° Sur C^2H^5 Mg Br, qui est moins bon énolesant mais ne réduit pas. Nous avons obtenu ainsi, non pas l'alcool tertiaire qui serait l'éthylisophorol, mais l'hydrocarbure éthylénique de déshydratation : l'éthylisophorène.

(1) SAVARD, Thèse, loc. cit.

(2) BLANCHON, Thèse Université de Lyon. (1930)

(3) STASS, Bull. Soc. Chim. Belge (1925) 34.118 — (1926) 35.379.

(4) SKITA, *Berichte* (1909) 42.1630.

(5) KERF, *Annalen* (1896) 290.138,

3° Quant à tert. $C^4H^9 Cl$, nous n'avons pas fait sa préparation en grand car elle est trop difficile, et de rendement trop faible. De plus, les difficultés de séparation sont les mêmes que dans le cas de l'iso- $C^3H^7 Mg Br$.

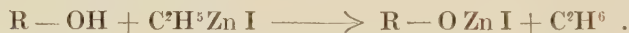
Nous avons, également, déterminé la teneur en éinol libre préexistant dans notre Isophorone.

Pour cela, nous avons fait un dosage à l'aide, non pas d'un organo-magnésien, mais d'un organo-zincique $C^2H^5 Zn I$ réagissant seulement sur la forme énolique libre sans énoliser la cétone (1).

L'Isophorone contient peu d'éinol libre : environ 7%, teneur correspondant, sans doute, à l'équilibre du mélange céto-, énolique.

Nous préparions cet organo-zincique selon la méthode de Job et Reich (1), à l'aide d'un couple Zinc-Cuivre, et d'iodure d'éthyle, en solution dans l'éther anhydre.

Ce réactif s'emploie absolument comme le réactif de Grignard. Comme l'ont montré ces auteurs, il est sans action sur les cétones : Ce n'est pas qu'il soit dépourvu d'une action énalisante, mais elle a lieu si lentement qu'on peut la négliger en pratique. Par contre, l'éinol libre, s'il existe, réagit instantanément, avec dégagement d'éthane et formation d'énolate Zincique :



Nous tenons à signaler ici une autre réaction, qui n'influence en rien l'action énalisante des magnésiens. C'est la condensation de l'Isophorone sur elle-même, sans doute sous l'action de l'alcoolate magnésien qui se forme, dans tous les cas. Nous avons vu que nous étions toujours en présence d'alcoolate secondaire ou tertiaire ; or, il a été déjà reconnu que c'étaient là des agents de condensation des cétones (2).

L'Isophorone s'est montrée sensible à cette action.

Enfin, à titre de renseignement, nous donnons l'origine de notre Isophorone : Nous l'avons préparée selon la méthode indiquée par Freund et Speyer (3) qui consiste en la condensation de l'acétone par l'amidure de sodium.

(1) JOB et REICH, *Bull. Soc. Chim.* (1923) 33,1414.

(2) GRIGNARD et DUBIEN, *C. R.* (1923) 177,299.

GRIGNARD et FLUCHAIRE, *Bull. Soc. Chim.* (1924) 35,1080.

(3) FREUND et SPEYER, *Berichte* (1902) 35,2322,

III. — PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I) ACTION DE L' ISO — C³H'Mg Br SUR L'ISOPHORONE.

Nous avons utilisé ce magnésien en premier lieu, parce qu'il s'est montré le meilleur éno lisant. Le but de nos essais, étant l'obtention de l'é nol libre, nous avons espéré que ce magnésien nous amènerait le plus facilement au résultat cherché.

Rappelons qu'il donne sensiblement :

75 % d'é nolisation.

25 % de réduction.

Pas du tout d'alcoolate tertiaire.

Nous opérions sur 1/10^o de molécule d'Isophorone, (13 g. 8) avec 1/10^o de molécule de magnésien ; plus un excès d'environ 10 % de manière à avoir une réaction complète. Nous faisons tomber, goutte à goutte, l'Isophorone, diluée de 2 fois son volume d'éther anhydre, dans le magnésien, préparé lui-même dans 100 Cm3 d'éther environ.

Nous opérions à l'ébullition de la solution magnésienne, de façon à avoir l'é nolisation maxima. Il a, en effet, été reconnu qu'une élévation de température augmente l'é nolisation et tend à diminuer la condensation (1).

La réaction était vive, immédiate et totale.

(1) GRIGNARD et FLUCHAIRE, *Loc. Cit.*

4) Essai d'obtention des Acétates d'Isophoronol et d'Isophorol.

L'opération précédente nous donnait une solution claire d'énolate et alcoolate dans l'éther.

Nous avons alors, acétylé par l'anhydride acétique, employé en quantité théorique, calculée d'après le Mg. soit 19 gr.

Un excès serait nuisible, car, au moment de l'hydrolyse il donnerait naissance à de l'acide acétique libre, pouvant avoir une action gênante.

Quant à juger de la fin de la réaction, en observant qu'une goutte d'anhydride ne précipite plus de sels magnésiens il n'y faut pas songer, car le produit de réaction est une pâte d'acétate et de bromure de Mg. délayés dans la solution étherée et assez épaisse pour qu'il devienne impossible de voir l'effet produit par l'addition de quelques gouttes d'anhydride. Aussi nous nous sommes laissés guider par le calcul.

Nous avons fait l'acétylation à basse température, vers -10° . L'anhydride était dilué de 4 à 5 fois son volume d'éther anhydre, et ajouté goutte à goutte, très lentement, en agitant continuellement. La réaction était brutale et le précipité de sels de Mg immédiat. Ces précautions sont nécessaires, si l'on veut éviter une trop forte résinification.

Une fois l'acétylation achevée, nous avons séparé la solution étherée des sels de Mg, en traitant par l'eau glacée, contenant un peu de bicarbonate de soude. Nous avons décanté rapidement, lavé au bicarbonate glacé pour éliminer l'acide acétique qui se forme en petite quantité, lavé à l'eau, séché la solution étherée sur du sulfate de magnésium, puis chassé l'éther au bain-marie.

Le résidu brunâtre (12-13 g.) a été distillé sous un vide (1) de $20^m/m$. Nous avons obtenu les fractions suivantes :

1 ^o / $< 90^{\circ}$	1 g. 5
2 ^o / 90-105 ^o	5 g.
3 ^o / 110-130 ^o	1 g. avec décomposition.

Il reste un important résidu goudronneux, noirâtre dans le ballon.

La seule fraction intéressante est la seconde, elle correspond sensiblement au point d'ébullition de l'Isophorone.

Il y a eu une forte résinification. D'après ce que nous avons

(1) Voir page 27,

remarqué par la suite, nous pensons qu'il y avait aussi des produits de condensation solides, ne pouvant être distillés sans décomposition.

Examen de la 2^e Fraction.

Nous avons rectifié la 2^e fraction sous un vide de 14-15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, la presque totalité passait vers 88-90°. Nous avons examiné ce produit qui avait comme indice de réfraction :

$$n_D^{20} = 1.4827 \quad (1)$$

Une détermination d'hydrogène actif, faite à l'aide de $\text{C}^2\text{H}^5\text{Zn I}$ a donné une teneur en émol de 20% seulement.

L'indice de saponification a été trouvé égal à 148, alors que ceux des acétates d'émol et d'Isophorol sont respectivement 310 et 307.

Nous en concluons qu'il s'agit là d'un mélange d'Isophorone et de produits hydroxylés : émol et alcool, avec leurs acétates.

L'indice de réfraction ne varie sensiblement pas avec le temps, même après tautomérisation de l'émol par une trace de potasse, la teneur en émol est donc insignifiante.

Nous avons caractérisé l'Isophorone régénérée de son émol par sa semicarbazone qui fond à 191° (2).

Ce mélange d'acétates d'émol et d'isophorol, d'isophorone et d'isophorol est infractionnable.

Nous avons pensé que c'étaient les éthers sels qui se décomposaient, aussi nous avons essayé de ne pas acétyler et de faire l'hydrolyse directe des complexes magnésiens.

B) Essai d'obtention directe de l'Isophoronenol et de l'Isophorol.

Puisque la technique précédente ne donne que des mélanges inséparables, nous avons pensé simplifier la question en n'essayant pas de faire les éthers sels : Ceux-ci étant partiellement hydrolysés par l'eau, et très fortement résinifiés au cours des

(1) L'Isophorone bout vers 90-95° sous 15 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ $n_D^{22} = 1.4786$.

(2) CROSSLEY et GILLING, *Journ. of the Chem. Soc.*, (1909) 95.24.

distillations, le travail est difficile, et sans résultat précis. De plus, nous avons observé que les mélanges obtenus précédemment, bien que parfaitement anhydres brunissaient assez rapidement, et s'acidifiaient d'eux-mêmes avec le temps.

Nous avons essayé d'appliquer une méthode indiquée par MM. Grignard et Savard (1) au sujet de la pulégone : Elle consiste à faire l'hydrolyse directe des complexes magnésiens en solution étherée, en évitant toute précipitation de magnésie. Les auteurs avaient observé que la magnésie est un tautomérisant des énols. Si elle apparaît, l'énol évolue immédiatement, et on retrouve, en fin d'opération, la cétone initiale.

Leur procédé était le suivant :

Le produit provenant de la réaction magnésienne est versé peu à peu dans une solution concentrée de chlorure d'ammonium, refroidie au-dessous de 0°, vivement agitée et dans laquelle on ajoute peu à peu de l'acide acétique dilué. Le sel ammoniac évite la précipitation de la magnésie ; l'acide acétique est destiné à neutraliser l'ammoniaque qui se forme par suite de la dissolution de la magnésie.

L'ammoniaque tautomérise également les énols, aussi faut-il régler l'addition de l'acide acétique de manière à n'avoir jamais d'ammoniaque libre. Un petit excès d'acide acétique est d'ailleurs sans grande importance (2).

Dans nos essais sur l'Isophorone, nous avons appliqué exactement cette méthode. Elle n'a de chances de réussites qu'avec un énol suffisamment stable. Nous espérions que l'énol de l'Isophorone le serait, et nous avons fait l'essai suivant :

HYDROLYSE DIRECTE DES COMPLEXES MAGNÉSIENS.

Nous avons opéré comme d'habitude sur 14 g. d'Isophorone (1/10^e de molécule).

La solution d'énolate et d'alcoolate bromomagnésien, obtenue comme nous l'avons déjà dit, a été transvasée dans une boule à brôme et ajoutée, goutte à goutte, à la solution de sel ammoniac légèrement acétique, refroidie vers —15° à l'aide d'un mélange de glace et de sel. Nous ajoutions régulièrement de l'acide

(1) SAVARD, Thèse, Lyon (1926).

(2) RUMEAU, *Bull. Soc. Chim.* (1924) 35.762.

acétique à 20%. L'agitation était assurée par une palette rotative qu'un petit moteur électrique faisait tourner rapidement. Il n'y eut aucune précipitation de magnésie, et le mélange final était à peine acide. Nous avons alors décanté, lavé rapidement au bicarbonate glacé, puis à l'eau, séché rapidement la solution étherée sur du sulfate de magnésie calciné, et chassé l'éther.

Le résidu liquide (13 g.) a été distillé sous 15 $\frac{m}{m}$.

Nous avons obtenu les fractions suivantes :

1° < 80°	0 g. 5 — 1 g.
2° 80-100°	6 g.
3° 100-150°	3 g. (avec décomposition partielle).
4° Résidu non distillable, brun et résineux :	3 g.

La 3^e fraction semble être le mélange intermédiaire entre les produits résiduels à haut point d'ébullition et la 2^e fraction, seule intéressante.

D'ailleurs cette 3^e fraction est sensiblement inactive sur C^2H^5ZnI , et ne contient ni l'énol, ni l'alcool.

Examen de la fraction : Eb=80—100° sous 15 $\frac{m}{m}$.

Cette fraction est susceptible de contenir l'énol et l'alcool secondaire : Une détermination d'hydrogène actif a donné une teneur égale à 27,6% en (énol+alcool).

A la rectification, la presque totalité du produit passe vers 90° sous 15 $\frac{m}{m}$ et la teneur en (énol+alcool) a été encore trouvée de 25 $\frac{0}{0}$.

Ce liquide n'évolue pas avec le temps ; même sous l'influence d'une trace de potasse, tautomérisant actif des énols (1).

Nous en concluons qu'il s'agit là d'un mélange d'Isophorone et d'Isophorol, à 25% d'Isophorol. C'est ce que nous avons prévu lors de l'étude de l'énolisation : L'énol en proportion de 75%, a pris naissance au moment de l'hydrolyse et s'est tautomérisé ensuite.

Ce mélange : Cétone et alcool secondaire bout sensiblement à point fixe, et la distillation ne permet pas la séparation.

Comme d'habitude nous avons identifié l'Isophorone régénérée de son énol par sa semicarbazone (f=191°).

(1) RUMEAU, *loc. cit.*

Le résidu de la distillation qui semblait n'être que des résines, a cristallisé.

Par des lavages à l'éther, et des cristallisations dans l'alcool nous avons pu en retirer 1 g. 5 d'un solide blanc, cristallisé, fondant vers 163° et ne réagissant pas sur C^2H^5ZnI . Il s'agit là d'un produit de condensation, sur lequel nous reviendrons ultérieurement.

CONCLUSION

Au total, nous avons obtenu un mélange d'Isophorone et d'Isophorol à 25% d'Isophorol, ce qui concorde avec nos prévisions. Mais l'énol a évolué et nous n'avons pas pu le caractériser.

AUTRE ESSAI

Nous avons refait un essai identique au précédent jusqu'à l'hydrolyse dans $AmCl$, comprise, ensuite nous avons opéré différemment.

L'éther a été chassé à froid, dans le vide, après séchage parfait, quoique rapide, sur du sulfate de magnésie calciné.

Le produit de condensation a cristallisé immédiatement sous l'influence du refroidissement causé par l'évaporation de l'éther.

Le produit (11 g. 5) se présentait alors sous la forme d'un liquide jaune clair, pas du tout résinifié, et tenant en suspension des cristaux blancs. Ce liquide était très actif vis-à-vis de C^2H^5ZnI et une détermination d'hydrogène actif, faite immédiatement, a indiqué qu'il contenait 93% de formes hydroxylées.

Après un repos de 1 heure à la glacière, nous l'avons filtré, et refait une détermination d' (OH) sur le liquide non distillé (10 g.). Il ne contenait plus que 61% de formes hydroxylées.

Or, nous avons vérifié que le produit de condensation ne contenait pas le groupement (OH). Nous en concluons que le produit brut de la réaction (11 g. 5) contenait sensiblement :

1 g. 5 du corps solide.

10 g. de mélange : alcool, énol et cétone, l'énol n'étant presque pas tautomérisé,

Cet énol a évolué rapidement avec le temps.

Nous n'avons pas essayé de distiller ce liquide, sachant très bien que la séparation des trois corps : énol, cétone, alcool n'est pas possible par distillation. Nous les avons dosés directement sur le liquide filtré.

Le dosage d' (OH) nous a donné déjà 61% d' (énol+alcool), après 1 heure.

Nous avons dosé la cétone avec l'énol (qui se tautomérise) par une méthode indiquée par Strache (1) et qui nous a donné de bons résultats, tout en étant assez rapide. Elle consiste à traiter la cétone par un excès de phénylhydrazine et à titrer cet excès.

Pour cela, on oxyde la phénylhydrazine par la liqueur de Fehling ; l'azote se dégage, et on mesure son volume.

Nous avons trouvé que le liquide brut contenait 72% d'Isophorone (cétonique et énolique). Il est bien évident que l'énol, très labile, évoluait au cours du traitement et qu'il était dosé avec la cétone.

$$\begin{aligned} \text{Nous avons donc : } & \left\{ \begin{array}{l} \text{énol+alcool}=61\% \\ \text{énol+cétone}=72\% \\ \text{énol+cétone+alcool}=100\% \end{array} \right. \\ \\ \text{d'où : } & \left\{ \begin{array}{l} \text{alcool}=100-72=28\% \\ \text{énol}=61-28=33\% \\ \text{cétone}=72-33=39\% \end{array} \right\} 72\% \end{aligned}$$

Ce mélange évolue, d'ailleurs, avec le temps par suite de la tautomérisation de l'énol. Nous avons refait des dosages d' (OH) il n'y avait plus que 45,6% de formes hydroxylées après 3 heures, et 38% après 20 heures.

L'évolution, très rapide au début, se ralentit ensuite, tendant vers un équilibre.

Au bout de 20 heures, il ne reste que 10% de forme énolique. Nous avons vu que l'équilibre céto-énolique normal de l'Isophorone correspond à 7% d'énol. L'évolution était donc presque terminée au bout de 20 heures.

De cette opération, nous avons, en outre, retiré environ 1 g. du même produit solide cristallisé fondant vers 163°.

Nous étudierons ultérieurement sa constitution.

Au total, partant de 14 g. d'Isophorone, nous avons obtenu 11 g. du mélange suivant :

7 g. 2 du mélange céto-énolique,	soit	62,6%	de rendement
2 g. 8 d'alcool de réduction,	soit	24,3%	—
1 g. du produit de condensation,	soit	8,5%	—

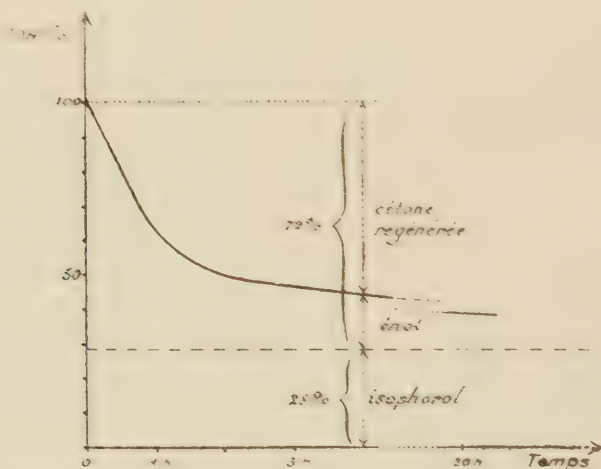
(1) H. STRACHE, *Monatshefte fur chimie* (1832) 13-299.

CONCLUSIONS

Jusqu'ici nous avons échoué dans notre tentative d'isolement, de l'Isophoronénol et de l'Isophorol. Nous avons cependant pu constater que, ces deux corps prenaient naissance, avec les rendements prévus lors de l'étude de l'énolisation.

L'Isophoronénol est très instable et évolue très rapidement, au début surtout. Immédiatement après l'hydrolyse, il n'y a sensiblement pas de forme cétonique et nous avons un mélange contenant seulement : émol et alcool, exception faite du produit de condensation. Mais bientôt l'émol évolue en régénérant l'Isophorone initiale. Il finit par ne rester, au bout d'une vingtaine d'heures, qu'un mélange d'alcool et de cétone, avec un peu d'émol, dont le pourcentage correspond à celui de l'équilibre ceto-émolique, soit environ 70%.

Le graphique suivant représente l'évolution du mélange que nous avons obtenu.



(^c) Essai d'obtention des Butyrates d'émol et d'isophorol.

Ce qui nous a gênés au point de vue de l'isolement des produits purs, c'est la trop faible différence entre leurs points d'ébullition respectifs. Nous avons cherché d'autres moyens.

Nous avons pensé que des éthers sels, d'émol et d'alcool à point d'ébullition plus élevé que les acétates, pouvaient se séparer aisément de l'Isophorone et l'Isophorol provenant de leur hydrolyse partielle et que, peut-être, leur vitesse de sapon-

nification par l'eau, ou une solution d'acide oxalique (1) serait différente et permettrait une séparation.

Nous avons fait cet essai, dont nous jugeons inutile de donner la description détaillée : le traitement fut le même que dans l'essai d'obtention des acétates, mais l'anhydride acétique fut remplacé par l'anhydride butyrique, toujours en quantité théorique.

La résinification fut moins importante qu'avec l'anhydride acétique. Nous avons obtenu un liquide, bouillant vers 135-140° sous 10^m/m et d'indice de saponification : I.S.=259 (2). C'était un mélange de butyrates d'énol et d'alcool. Ils n'étaient pas saponifiés par l'eau bouillante, mais ils l'étaient par l'acide oxalique à 5%, à l'ébullition. La vitesse de saponification était sensiblement la même pour l'un et l'autre butyrates, et nous sommes retombés finalement sur un mélange de 75% d'Isophorone et de 25% d'Isophorol, l'énol ayant évolué.

Le rendement total en butyrates fut de 27,5% seulement à cause :

1° De leur hydrolyse partielle, ou plutôt d'une action incomplète de l'agent d'éthérification.

2° De la résinification.

3° De leur décomposition partielle au cours des rectifications.

Ces deux éthers sels étaient, eux aussi, inséparables par distillation.

Cette recherche, bien que n'ayant pas permis l'obtention d'un corps pur, a vérifié les précédentes et a confirmé que l'énol était capable de donner des éthers sels, tout comme les alcools. Ces éthers se sont montrés facilement résinifiables au cours des distillations.

Examen du produit de condensation

Nous avons fait l'analyse du produit cristallisé qui, nous l'avons déjà dit, fond vers 163°. Il est peu soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool froids.

Analyse pour C et H :

Substance=0 g. 220.0	H ² O=0 g. 208.2	CO ² =0,672.4
d'où H%=10,5	C%=83,3	O%=6,2

(1) GRIGNARD et MINGASSON, *C. R.* (1927), t. 185, p. 1552.

MINGASSON, Thèse, *loc. cit.*

(2) Butyrate d'Isophoronénol ; I.S.=269. Butyrate d'Isophorol ; I.S.=266

Masse moléculaire déterminée par ébullioscopie dans le benzène :

Substance = 0 g. 510 $C^6H^6 = 19$ g. 25 $\Delta t = 0^{\circ},30$.

d'où $M = 236$. (Pour l'Isophorone $M = 138$).

D'après l'ordre de grandeur de sa masse moléculaire, ce corps doit résulter de la condensation de deux molécules d'Isophorone (ou peut être d'Isophorol). Il doit donc être en C^{18} . D'après sa teneur en oxygène il n'y aurait qu'un seul atome de O, dans sa molécule. Il faut donc que le second oxygène, venant de deux molécules d'Isophorone (ou encore d'Isophorol), se soit éliminé, par déshydratation vraisemblablement.

Or, les produits possibles résultent d'une condensation :

Entre deux molécules d'Isophorone : $C^{18}H^{26}O$ $M = 258$ —

Entre deux molécules d'Isophorol : $C^{18}H^{30}O$ $M = 262$ —

Entre l'Isophorone et l'Isophorol : $C^{18}H^{28}O$ $M = 260$ —

En admettant la masse moléculaire moyenne $M = 260$, il y aurait d'après le résultat de l'analyse 18 atomes de C et 27 atomes de H dans la molécule. Cela nous indique déjà qu'il ne doit pas s'agir de 2 molécules d'Isophorol, mais plutôt de deux molécules d'Isophorone, ou, peut-être de 1 mol. d'Isophorone avec 1 mol. d'Isophorol.

Ce corps inactif, vis-à-vis de C^2H^5ZnI , ne renferme pas d' (OH). Rien ne nous indique s'il provient ou non de l'Isophorol avec l'Isophorone, ou de cette dernière seulement. Il fixe le Brome (1) à raison de 2 Br^2 par molécule, ce qui correspondrait à 2 doubles liaisons éthyléniques.

Malgré la confiance limitée que nous devons avoir envers la fixation du Brome, nous admettons provisoirement qu'il s'agit de l'élimination de H^2O , entre l' (OH) de l'Isophorol et un (H) de l'Isophorone. Un tel corps aurait, en effet, deux doubles liaisons alors que la condensation de deux molécules d'Isophorone devrait créer 3 doubles liaisons : les deux déjà existantes dans l'Isophorone, plus celle de l'élimination de l'oxygène cétonique avec H^2 pris dans l'autre molécule.

En supposant que ce soit l' (OH) énolique qui s'élimine avec un H, il y aurait encore 3 doubles liaisons.

Nous ne savons comment expliquer la formation de ce corps.

D'ailleurs, nous verrons par la suite que la constitution que nous venons d'admettre n'est pas la vraie.

(1) Détermination des indices de Brome : RUPP et BACHMANN, *Zeit. Anal. Ch.* (1926) 68.155.

II) ACTION DE C^2H^5MgBr SUR L'ISOPHORONE

Ce magnésien, bien que moins bon énoisant (1) que le bromure d'Isopropylmagnésium, nous donnait l'espoir d'isoler l'énol de l'Isophorone. En effet, ce qui nous en empêchait jusqu'ici, (exception faite de l'instabilité de l'énol), c'est l'impossibilité matérielle de séparer, par distillation, les divers produits qui se formaient.

Or, nous avons vu, en étudiant l'énoisation de l'Isophorone, que le bromure d'éthylmagnésium conduisait à deux corps bien distincts : l'énol et l'alcool tertiaire qu'on peut appeler l'éthylisophorol. Le point d'ébullition de ce dernier doit être nettement supérieur à celui de l'Isophorone et de son énéol.

Puisque l'énol se libère sans tautomérisation immédiate au cours de l'hydrolyse par le chlorure d'ammonium et l'acide acétique, à condition qu'il résiste à une distillation, nous devons pouvoir le préparer ainsi.

Nous avons encore opéré sur 1/10^e de molécule, et avec un excès de magnésien (10% environ).

4) Essai d'obtention des acétates de l'énol et de l'alcool tertiaire.

Nous avons acétylé le produit de la réaction magnésienne en observant toujours les mêmes précautions que dans le cas du Bromure d'isopropylmagnésium. Nous ne reviendrons plus sur le détail de ces opérations qui ont été faites exactement comme dans les cas précédents.

La distillation faite sous 5^m/m nous a donné les fractions suivantes :

Produit distillé : 14 g.	{	1° /	40—60°	9 g.
		2° /	65—95°	3 g.
		3° /	1 g.	5 à 2 g. de goudron

(1) Rappelons que C^2H^5MgBr énoise seulement 35% de l'Isophorone.

La première fraction devrait correspondre, vu son poids, à l'acétate de l'alcool tertiaire. Or, elle bout relativement très bas, aussi nous pensons qu'il y a eu déshydratation de l'alcool et qu'il s'agit de l'hydrocarbure éthylénique correspondant : l'éthylisophorène. Après rectification, nous avons obtenu 7 g. de ce produit, bouillant vers 67-69° sous 17 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$.

La 2^e fraction devrait être l'acétate de l'énol.

Une fois rectifiée, elle passe vers 80-83° sous 5 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$.

Son indice de saponification est I.S.=133. Or, celui de l'acétate d'Isophoronénol est I.S.=311. L'acétate s'est donc partiellement hydrolysé. Il y a un peu de forme énolique libre avec l'acétate. Un dosage d' (OH) donne 22% d'énol.

La teneur en acétate étant, d'après l'indice de saponification, de 42,7%, le reste, soit 35,3% est l'Isophorone régénérée.

Examen du produit : Eb=67-69° sous 17 $\frac{\text{mm}}{\text{m.}}$.

Ce n'est pas un acétate, car son indice de saponification est nul.

Ce n'est pas un alcool, car il ne réagit pas sur $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$

Analyse pour C et H :

Substance=0,237.2 H^2O =0,249.0 CO^2 =0 g. 763.1

d'où $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}\% = 11,67 \\ \text{C}\% = 87,6 \end{array} \right.$ calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{18}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}\% = 12 \\ \text{C}\% = 88 \end{array} \right.$

Masse Moléculaire déterminée par cryoscopie dans le benzène :

Substance=0 g. 546.0 Benzène=18 g. 46 Δt =0°,97

d'où M =152,5 (calculé pour l'éthylisophorène $\text{C}^{11}\text{H}^{18}$ =150).

Nous concluons que nous avons bien affaire à l'éthylisophorène.

Notre corps fixe le Brome à raison de 3 Br^2 par molécule. Or, il ne doit y avoir que deux doubles liaisons. Nous admettons qu'il y a Br^2 qui proviennent de la substitution d'un atome d'hydrogène par Br.

Ce n'est pas la première fois que pareille chose se produit (1).

(1) *Sur la fixation de Br par les hydrocarbures*. Voir l'ouvrage de Gurwicht: Br se substitue facilement à H, porté par un carbone tertiaire (triphenylméthane, par exemple.) Or, notre corps possède le groupement (CH) et une substitution de Br est fort possible.

Nous avons déterminé :

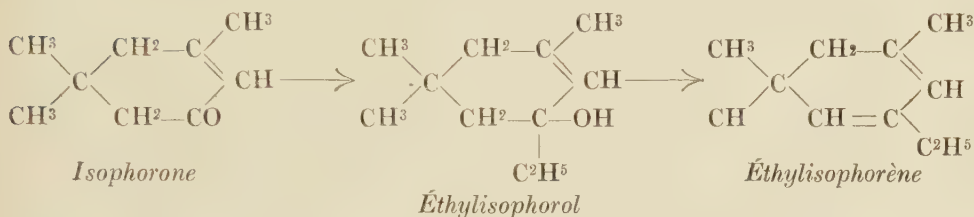
$$n_D^{18} = 1,4869$$

$$d_{18} = 0,8355$$

$$\text{d'où } R_m = \begin{cases} \text{trouvée : } 51,3 \\ \text{calculé pour } C^{11}H^{18} : 49,86 \end{cases}$$

L'exaltation de R_m serait due à la présence de 2 doubles liaisons conjuguées.

Nous attribuons à l'éthylisophorène la constitution suivante :



Cet hydrocarbure se résinifie avec le temps, sans doute par polymérisation et par oxydation à l'air. Il devient alors visqueux, comme un vernis. Cela n'a rien d'étonnant, étant données les deux doubles liaisons de sa molécule.

CONCLUSION

Là, encore nous avons échoué dans l'isolement de notre émol.

La formation de son acétate n'est pas quantitative, et, peut-être est-il partiellement hydrolysé au cours des traitements qu'il subit. Le mélange obtenu n'est pas fractionnable.

Aussi, nous avons essayé l'hydrolyse directe du produit de la réaction magnésienne.

B) Essai d'obtention directe de l'Isophoronénol et de l'Éthylisophorol.

Nous avons, cette fois, hydrolysé directement l'émolate et l'alcoolate magnésien, dans une solution de sel ammoniac et d'acide acétique, selon la technique que nous avons déjà indiquée. Nous avons opéré aussi rapidement que possible.

La distillation faite sous 18 $\frac{m}{m}$, nous a permis d'isoler les produits suivants (produit distillé 11 grammes).

1° de 75 à 80° : 6 g. d'éthylisophorène identique à celui obtenu dans l'opération précédente,

2°/ de 90 à 100° : 3 g. Cette fraction pourrait être l'énol.

Or, un dosage fait avec C^2H^5ZnI donne seulement 31,5% d'énol dans cette fraction.

Cette fraction donne intégralement la semicarbazone de l'Isophorone ($f=191^\circ$).

3°/ Un résidu brun qui cristallise par refroidissement.

Nous en avons retiré 1 g. d'un solide blanc, cristallin, fondant à 164°. Mélangé au produit de condensation obtenu avec le bromure d'isopropylmagnésium, il fond encore vers 163°. Il lui est donc identique,

CONCLUSIONS

Le Bromure d'éthylmagnésium agissant sur l'Isophorone, conduit bien à 35% d'énolate et à 65% d'alcoolate comme nous l'avions prévu, en mesurant le dégagement gazeux qui accompagne la réaction magnésienne.

L'alcool tertiaire : l'éthylisophorol est instable et se déshydrate spontanément (sans doute sous l'action du magnésien).

Nous n'obtenons que l'hydrocarbure diéthylénique de déshydratation, l'éthylisophorène.

Quant à l'énol, il se forme au cours de l'hydrolyse, et n'est pas détruit par les agents hydrolisants, à condition, bien entendu, de prendre toutes les précautions que nous avons indiquées. Mais il évolue très rapidement, et après la distillation, nous n'avons pu obtenir qu'un mélange céto-énolique, ne contenant au début que 31,5% d'énol libre, et continuant à évoluer avec le temps.

D'autre part, nous avons retrouvé, dans la dernière opération, le même produit de condensation que celui déjà obtenu par action du bromure d'isopropylmagnésium.

Comme le bromure d'éthylmagnésium ne réduit pas, il est impossible que ce corps de condensation provienne de l'Isophorol. Il ne peut que provenir de la condensation de 2 molécules d'Isophorone avec élimination d'eau.

Il répond à la formule $C^{18}H^{26}O$, la seule que nous puissions lui attribuer.

Nous expliquons sa présence par l'action condensante des alcoolates magnésiens mixtes qui se forment au cours des réactions magnésiennes,

M. Grignard avait déjà observé de tels faits, avec Dubien (1) et Fluchaire (2).

Deux molécules de cétone se condensent pour donner un cétol, capable de perdre H^2O pour donner finalement une cétone éthylénique. Le même fait, semble se produire avec l'Isophorone. L'agent de condensation serait l'alcoolate magnésien de l'Isophorol ou de l'éthylisophorol, peut-être même l'énolate magnésien.

IV. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'instabilité de l'Isophoronénol ne nous a pas permis d'isoler ce corps à l'état de pureté. Néanmoins, nous avons pu vérifier sa formation, le doser et constater qu'il régénère l'Isophorone en se tautomérisant.

Il ne résiste pas à une distillation et sa stabilité est très inférieure à celle que présentait le pulégonénol obtenu par MM. Grignard et Savard (3).

Deux doubles liaisons conjuguées dans un énol, n'ont donc pas une action stabilisante nettement définie. Si, les énoles de la pulégone et de l'Isopulégone sont stables, ce n'est pas, sans doute, uniquement à cause de l'existence de deux doubles liaisons conjuguées dans leurs molécules.

Le Carvonénol, obtenu par Blanchon, possédait lui aussi un système de doubles liaisons conjuguées, et était, cependant, très peu stable.

De même pour l'énol de l'oxyde de mésityle.

Par contre, les énoles de la cyclohexanone (4) de certaines cétones aromatiques (5) sont relativement stables.

Aussi, ne faut-il pas généraliser le cas des pulégones et voir là, une règle absolue de stabilité des énoles.

(1) MM. GRIGNARD et DUBIEN, *C. R.* (1923) 177.299.

(2) MM. GRIGNARD et FLUCHAIRE, *Ann. de Chim.* (1928), t. 9, p. 5.

(3) GRIGNARD et SAVARD, *C. R.* (1926), t. 182, p. 422.

(4) GRIGNARD et MINGASSON, *C. R.* (1927), t. 185, p. 1552, ont obtenu le cyclohexanonénol par hydrogénation catalytique du phénol, sous pression réduite.

BLANCHON, *loc. cit.*

(5) Se reporter au Chapitre III.

V. ESSAIS DE SÉPARATION DE L'ISOPHOROL

Nous avons vu que les magnésiens secondaire et tertiaire réduisent l'isophorone en isophorol, alcool qui n'a jamais pu être obtenu par les moyens habituels de réduction. Il serait intéressant d'isoler cet alcool.

Or, le bromure d'isopropylmagnésium nous conduit au mélange suivant : isophorone : 72-75% ; isophorol : 25-28%, infractionnable par distillation.

Nous avons fait deux séries d'essais, portant sur l'élimination de l'un ou de l'autre de ces deux corps, à l'état d'une combinaison, facilement séparable et permettant de régénérer facilement le produit cherché.

I. ESSAIS DE SÉPARATION DE L'ALCOOL A L'ÉTAT D'ÉTHER SEL

A) Par l'anhydride phtalique :

L'obtention des éthers phtalique est facile, en traitant l'alcoolate de sodium par l'anhydride phtalique (1). Malheureusement, en faisant l'alcoolate, on fait aussi un dérivé sodé de l'isophorone, interdisant l'emploi de cette méthode.

Nous avons essayé de faire une éthérification directe de l'alcool. L'anhydride phtalique éthérifie bien les alcools primaires, mais difficilement les secondaires (1). Nous avons quand même tenté cette réaction, en suivant la technique indiquée par MM. Barbier et Locquin (2).

Nous avons traité le mélange céto-alcoolique (12 g.) par l'anhydride phtalique en petit excès (4 g.) vers 110-120°.

Nous n'avons constaté aucune réaction après 2 heures de chauffage. Nous avons essayé de catalyser la réaction par addition de 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique à 60°Bé, et avons chauffé de nouveau, pendant 2 heures.

Au refroidissement, le produit a cristallisé en partie.

Le solide (3 g.) est constitué par de l'acide phtalique (trouvé I.S.=660) (3), avec, en outre, une petite quantité (0 g. 2) d'un

(1) STEPHAN, *Journ. prak. Chem.* (1899) (II) 60.248.

PICKARD et LITTLEBURY, *Journ Chem. Soc.* (1907) 91.1978 et 2059.

(2) BARBIER et LOCQUIN, *Annales de chimie* (1914) 2.399.

(3) I.S. calculé : pour le phtalate acide d'isophorol : 389, pour l'acide phtalique : 675.

corps identique à la cétone éthylénique que nous connaissons déjà ($f=163^{\circ}$) (Séparation par CHCl_3).

Le liquide (9 g.) a été traité par une solution de CO_3Na^2 , pour séparer l'éther phtalique acide, à l'état de sel de sodium. La solution aqueuse a été épuisée à l'éther, et, après acidification par SO_4H^2 , épuisée au chloroforme. Cette dernière extraction n'a donné que des traces d'un corps organique, à demi-cristallisé, et qui devrait être le phtalate. L'éthérification n'a donc pas eu lieu.

Quant à la solution éthérée, elle a été évaporée, et le résidu distillé sous 16^{mm} . Nous en avons retiré un mélange d'isophorone et d'isophorol. (6 g.) titrant 21% d'Isophorol et un résidu qui a cristallisé (environ 1 g. — 1 g. 5).

Nous avons fait l'analyse de ce produit solide, fondant à 123° , et facilement soluble dans le benzène, et l'alcool, même à froid.

Analyse pour C et H.

Substance : 0 g. 1490 $\text{CO}_2=0$ g. 423.5 $\text{H}_2\text{O}=0$ g. 139.2
d'où : C%=78,1 H%=10,37 et O%=11,53

Masse Moléculaire, par cryoscopie dans C_6H_6 .

Substance : 0 g. 554 $\text{C}_6\text{H}_6=18$ g. 0 $\Delta t=0^{\circ}56$
d'où $M=275$.

soit deux fois la masse moléculaire de l'isophorone (276).

Ces résultats conduisent à la formule suivante :



pour laquelle on a : C%=78,11 H%=10,15.

Constitution de cette Substance.

Ce corps n'est pas un éther sel, car il reste totalement inaltéré après traitement à la potasse alcoolique.

Un dosage d' (OH) fait avec $\text{C}^2\text{H}_5\text{ZnI}$ indique que sa molécule renferme un (OH).

Avec la semicarbazide, il donne une semi-carbazone, fondant à 225° en se décomposant.

Il fixe le brome, à raison de 2 Br^2 par molécule. Il aurait donc deux doubles liaisons.

Ce corps ne peut provenir que de la condensation de deux molécules d'isophorone, sans aucune élimination. Nous pensons que la double liaison CO d'une première molécule d'isophorone s'ouvre, et qu'un atome d'H pris sur une seconde molécule,

émigre sur l'oxygène. Les deux valences libérées se souderaient alors, créant la liaison entre les deux molécules.

Ce corps est sans doute différent du cétol de l'isophorone, bien que lui étant isomère. Nous n'avons pas réussi à le transformer en la cétone éthylénique ($f=163$) que nous connaissons, par déshydratation. Or, le cétol d'isophorone doit être spontanément déshydratable, puisque l'action des alcoolates magnésiens ne nous a jamais conduit qu'à la cétone éthylénique correspondante.

Nous pensons que c'est l'addition de quelques gouttes de SO^4H^2 qui a déterminé sa formation.

Conclusions.

L'éthérification de l'isophorol n'a pas eu lieu. A part l'obtention du dimère de l'isophorone, l'essai précédent ne conduit à aucun résultat intéressant.

B) Par l'anhydride butyrique.

Espérant que l'anhydride butyrique serait plus actif que l'anhydride phtalique, nous avons traité notre mélange céto-alcoolique (7 g.) par l'anhydride butyrique en excès (4 g.).

Nous avons fait tomber le mélange dans l'anhydride en ébullition. L'éthérification semble ne pas avoir eu lieu, et la résinification a été très forte.

Nous avons, en outre, essayé d'éthérifier l'alcool par action de l'anhydride butyrique sur l'alcoolate iodozincique, obtenu en traitant le mélange céto-alcoolique par $\text{C}^2\text{H}_5\text{ZnI}$. L'éthérification ne s'est pas fait dans des conditions suffisantes, et la résinification est encore très forte.

Le résultat de ces deux essais a été totalement négatif.

C) Phényluréthane de l'Isophorol.

Le seul dérivé de l'isophorol, qui soit facile à obtenir est sa phényluréthane ; nous l'avons préparée par action de l'isocyanate de phényle sur le mélange céto-alcoolique, vers 130-150°. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, elle fond vers 230°. Nous avons vérifié que l'isophorone ne donne pas de combinaison,

II. — ESSAIS D'ÉLIMINATION DE L'ISOPHORONE.

N'arrivant pas à séparer l'isophorol à l'état d'une combinaison d'où il soit facilement régénérable, nous avons fait les essais inverses, consistant à éliminer l'isophorone, sous un état convenable, et où l'alcool devait rester comme résidu.

A) *Essai de séparation par la Semicarbazide.*

Le mélange céto-alcoolique traité par la semicarbazide en petit excès conduit à la semicarbazone de l'isophorone. Au bout de 4-6 jours, la réaction est largement achevée, et les cristaux de semicarbazone sont imprégnés d'un liquide qui ne réagit plus sur la semicarbazide. C'est l'isophorol.

Ce moyen étant très onéreux, nous n'avons pu opérer que sur une très faible quantité. Nous avons pu extraire des cristaux de semicarbazone quelques gouttes d'un liquide très actif vis-à-vis de C^2H^5ZnI .

B) *Essai de séparation par l'Hydroxylamine.*

Nous avons fait un essai analogue au précédent, mais avec l'hydroxylamine (chlorhydrate + potasse). Nous avons traité le mélange cétone alcool (10 g.) par ce réactif en excès, en solution hydroalcoolique (1).

Au bout de 2 à 3 jours, l'oxime de l'isophorone est formée. Par dilution et extraction à l'éther, nous avons pu séparer 2 g. d'un liquide qui, après rectification ($Eb=85-95^{\circ}$ sous $15^m/m$) titrait 87 % d'isophorol (Mesuré avec C^2H^5ZnI).

La transformation en oxime n'a donc pas été intégrale. Ce produit a pour indice :

$$n_D^{18}=1,4888.$$

Celui de l'isophorone étant 1.4766 à cette température, l'indice de l'isophorol pur serait, par extrapolation :

$$1.4766 + (1.4888 - 1.4766) \times \frac{100}{87} = 1.4906$$

Ce produit n'est pas assez pur pour que nous en donnions l'analyse complète. Seul le dosage d' (OH) est intéressant.

CONCLUSION

La séparation parfaite de l'isophorol est extrêmement difficile. Nous n'avons pu arriver au résultat cherché, d'une façon

(1) KNÆVENAGEL, *Annalen* (1897) 297.189.

FOCK, *Annalen* (1899) 299.173.

satisfaisante. C'est le traitement par la semicarbazide qui doit donner le meilleur résultat, la formation de semicarbazone étant très facile et sensiblement quantitative, alors que celle de l'oxime ne l'est pas. Cette méthode est malheureusement, par trop onéreuse.

COMPLÉMENT AU CHAPITRE II

ESSAI D'OBTENTION DE L'ISOPHOROL PAR RÉDUCTION DE L'ISOPHORONE A L'AIDE DE L'ALCOOLATE DE MAGNÉSIUM.

Pour compléter cette recherche sur l'isophorol, nous avons fait un essai de réduction sur l'isophorone, selon le procédé indiqué par Merwein (1), consistant à traiter la cétone par l'alcool, en présence d'alcoolate de Mg ou de Al, qui peut être considéré comme le catalyseur de la réaction suivante :



Nous avons appliqué cette méthode à l'isophorone, nous avons employé l'alcoolate de Mg, et opéré vers 120°, en solution dans le xylène. Nous avons constaté un dégagement lent et continu d'éthanal. Après 3 jours d'ébullition continue, la tendance à la résinification nous fit arrêter l'opération. Après traitement habituel et distillation, nous avons obtenu un mélange d'isophorone et d'isophorol, titrant 38% de cet alcool. Ce mélange conduit au même phényluréthane que celui obtenu avec les magnésiens.

CONCLUSION

L'isophorone se laisse réduire dans la réaction de Merwein. La réduction est très lente, et il ne semble pas possible, vu le résultat obtenu, de pouvoir obtenir une réaction totale : la résinification serait telle qu'il deviendrait impossible de distiller le produit final.

En résumé, nous avons pu constater la formation de l'isophorol, nous l'avons dosé, en mélange avec l'isophorone, et caractérisé par sa phényluréthane. Nous avons montré, d'autre part, que la réduction de l'isophorone selon la méthode de Merwein conduit au même isophorol que la réduction par le bromure d'isopropylmagnésium. Mais les circonstances ne nous ont pas permis de l'isoler dans d'assez bonnes conditions pour en faire analyse complète, et mesurer ses constantes physiques.

(1) MERWEIN, *Liebigs Annalen* (1925) 444.221.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'ACTION DES MAGNÉSIENS SUR LES DICÉTONES

Etude des Dicétones

Il n'y a pas que les monocétones qui soient susceptibles d'exister sous la forme érolique. Il a été reconnu que certains corps dicétoniques, et même polycétoniques, étaient capables de réagir sous leur forme érolique, et que cette dernière était parfois assez stable (1). Ce fait a été observé notamment dans les produits possédant deux groupements (CO) en position β , et aussi γ , dont certaines réactions ne s'expliquent bien qu'en admettant l'existence de leur forme érolique.

L'obtention à l'état libre, de quelques érols confirme cette explication (2).

Nous avons pensé que l'action érolisante des organo-magnésiens se manifesterait dans le cas des dicétones, puisque ces corps semblent au moins aussi aptes à l'érolisation que les monocétones. D'autre part, les dicétones semblent se comporter d'une façon un peu particulière vis-à-vis du réactif de Grignard ; et il y a certains points à élucider. C'est ce qui nous a poussé à entreprendre l'étude qui va suivre, et dans laquelle nous expérimenterons : 1°) Une α dicétone : L'Undécane dione 2-3 ; 2°) Une β dicétone : l'acétylacétone ; 3°) Une γ dicétone : l'acétonyl-acétone. Parallèlement à l'acétylacétone, nous avons étudié l'éther acétylacétique, qui a une grande analogie de constitution et de propriétés.

(1) Citons l'exemple du tribenzoylméthane, dont la forme dicéto-monoérolique est relativement stable. (CLAISEN, *Berichte* (1904) 36.3674.)

(2) Nous donnons cette bibliographie au début des différents chapitres qui vont suivre, et qui concernent les α , β et γ dicétones.

CHAPITRE III

ETUDE D'UNE α — DICETONE

L'Undecane — dione — 2 — 3

Son Enolisation — Ses Dérivés

I. — GÉNÉRALITÉS SUR LES α —DICÉTONES.

En ce qui concerne les α —dicétones, il ne semble pas que la forme énolique fût connue. Zelinsky (1), étudiant l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le diacétyle obtenait uniquement la pinacone et n'observait que la double réaction normale d'un magnésien sur un cétone.

Il n'avait pas observé d'énolisation. Elle eût pu lui passer inaperçue, car il ne s'était sans doute pas inquiété d'un dégagement d'hydrocarbure ; mais le rendement élevé en pinacone et l'absence d'autres produits montrent bien que le diacétyle n'est pas énolisé par l'iodure de méthylmagnésium.

Or, il a été constaté (2) que les cétones de faible masse moléculaire (l'acétone, par exemple) étaient beaucoup moins facilement énolisées, par le réactif de Grignard, que celles de poids moléculaire élevé (Butyrone, etc...)

Nous avons pensé que les α —dicétones se comporteraient de la même manière, aussi avons-nous cherché une α —dicétone à molécule relativement grosse.

Disposant de quelques hectogrammes de méthylnonylcétone, nous avons préparé l'undécanedione-2-3, et étudié sur elle l'action des organo-magnésiens.

Contrairement à ce qu'avait observé Zelinsky, vis-à-vis du

(1) ZELINSKY, *Berichte* (1902) 35.2139.

(2) BLANCHON, Thèse, Université de Lyon, (1930).

GRIGNARD et BLANCHON, *Ann. de Chim. Pol.* (1929), p. 547.

diacétyle, nous avons observé une énoilisation, plus ou moins grande, selon les magnésiens utilisés.

PRÉPARATION DE L'UNDÉCANE-DIONE-2-3 .

La méthylnonylecétone est traitée par l'acide nitreux naissant, obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite d'amyle. Il se forme, avec un rendement atteignant 90%, l'isonitrosocétone correspondante (1), dont l'hydrolyse conduit à l'Undécane-dione —2—3 .

Cette hydrolyse est difficile. L'ébullition avec l'acide sulfurique à 15% (1) ne donne que très mal l' α -dicétone.

Nous avons essayé un procédé indiqué par M. Locquin (2) et qui consiste à faire l'hydrolyse par le sulfate acide de nitrosyle, en liqueur formique légèrement humide. C'est l'acide nitreux naissant qui fait l'hydrolyse. Cette méthode donne un meilleur résultat et le rendement en Undécane-dione -2-3 atteint 40%.

La dicétone était purifiée par un entraînement à la vapeur d'eau, et rectifiée dans le vide.

Elle a les constantes suivantes :

$$\text{Eb} = 110 - 115^{\circ}, \text{ sous } 14 \frac{\text{mm}}{\text{m}}; n_D^{16^{\circ}} = 1.4320 .$$

elle possède la belle couleur jaune verdâtre, propre aux α -dicétones.

II. — ÉNOILISATION DE L'UNDÉCANE-DIONE-2-3

Ici, encore, nous avons essayé, non pas tous les organo-magnésiens, mais seulement un de chaque groupe : primaire, secondaire, tertiaire, à savoir :



les mêmes que dans le cas de l'Isophorone, et pour les mêmes raisons.

Nous avons encore observé la même gradation, très nette, dans le pouvoir énoilisant : la proportion de réaction anormale (dont la plus importante est l'énoilisation) est d'autant plus grande que le carbone qui porte le groupement Mg X, est plus substitué.

(1) FILETI et PONZIO, *Gazz. Chim. Ital.* (1894) 24.292.

(2) R. LOCQUIN, Thèse, Université de Paris (1906), p. 76.

Tous nos essais sur l'Undécane-dione-2-3 ont été faits selon la même technique que dans le cas de l'Isophorone et toujours à une température voisine de 40°.

Le tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus :

(Voir tableau page suivante).

CONCLUSIONS

Dans le cas de l'Undécane-dione-2-3, les trois groupes de magnésiens : primaire, secondaire, tertiaire, se différencient très nettement par les réactions anormales qu'ils donnent avec l'une ou les deux fonctions cétones.

C^2H^5Mg Br énolese partiellement l'un des CO : 42,3%.

(Nous désignons par 100% l'énolisation totale d'un CO et par 200% celle totale des deux CO).

Il y a donc formation de monoénol-alcool tertiaire (42.3%) et de glycol bitertiaire (157.7%). Il n'y a aucune réduction.

Is o- C^3H^7 Mg Br énolese totalement l'un des CO. Il y a, vraisemblablement, formation d'énol-alcool tertiaire. Il n'y a aucune réduction.

Tert. - C^4H^9 Mg Cl donne un dégagement gazeux correspondant à 200% d'(énolisation+réduction). Il n'y a aucune formation d'alcool tertiaire. La quantité de butène est assez difficile à évaluer exactement car le tert- C^4H^{10} fixe, lui aussi, Br, et on n'aperçoit pas très bien le moment où le butène s'est saturé.

L'absorption par le brome se ralentit, mais il n'y a pas d'arrêt marqué, le niveau du liquide continuant à monter dans la burette, par suite de la substitution du brome dans le t-butane restant.

Quoiqu'il en soit, l'énolisation dépasse nettement 100%. Elle est assez voisine de 140%, et la réduction de 60%. Au total, il y a formation de diénol et d'énol-alcool secondaire.

L'énolisation de 100% observée avec l'iso- C^3H^7 Mg Br semble permettre la préparation relativement facile de la forme monoénolique de l'Undécadone-dione-2-3. C'est donc ce magnésien que nous choisirons pour nos essais.

Mais la question suivante se pose :

Puisqu'il y a 100% d'énolisation, y a-t-il réellement formation d'un monoénol-monoalcool tertiaire ? N'y a-t-il pas

MAGNÉSIE DE	2DICÉTONÉ EN GRAMMES	VCC TOTAL	H ^m /m	T° DU GAZ	F + f	V _o TOTAL	V _o SATURÉ	V _o ÉTHYLÉ- NIQUE	ÉNOLISATION % (MONO)	RÉDUCTION % (MONO)	RÉACTION NORMALE (MONO)
C ² H ⁶ Br	0,2030	250	742	17	404	10,5	10,5	0	42,3	0	157,7
iso C ³ H ⁷ Br	0,175.0	48,0	755	15	375	22,7	22,7	0	103	0	97
	0,189.5	57.5	755	15	375	22,5	22,5	0	98,5	0	101,5
tert.	0,074.0	40	752	18	423	17,5	13	5,4	149,5	51,5	0 (—1)
C ⁴ H ⁹ Cl	0,063.2	35	756	16	389	15,85	10	5,8	136	70	0 (—6)
C ² H ⁵ ZnI	0,158	6	758	19,	441	2,3			12,0		

plutôt formation : Moitié de diénol, moitié de glycol bitertiaire ?

Nous ne pouvons pas répondre, pour le moment, à cette objection. Mais la suite nous montrera qu'il se forme uniquement un monoénol-monoalcool tertiaire.

III. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

A) ACTION DE L'ISO-C³H⁷MgBr SUR L'UNDECANE-DIONE-2-3

Nous avons opéré exactement comme dans le cas de l'Isophorone. Nous avons employé deux molécules de magnésien pour une de dicétone.

Nous opérions sur 1/15^e de molécule, c'est-à-dire sur 12 g. 3 de dicétone.

Le magnésien (2/15 mol. + un excès d'environ 10%) était préparé de la manière habituelle, et la dicétone, diluée de 3 à 4 volumes d'éther, ajoutée lentement au magnésien et en agitant.

La température de réaction était celle d'ébullition des solutions étherées, c'est-à-dire environ 40°.

Nous avons fait les essais suivants :

Hydrolyse directe des complexes magnésiens.

Nous avons fait cette hydrolyse à l'aide de la solution de sel ammoniac et de l'acide acétique. Nous ne reviendrons pas sur le mode opératoire, déjà décrit au chapitre II, concernant l'Isophorone.

La solution étherée a été séchée sur du sulfate de magnésie, et l'éther chassé à froid, dans le vide.

Le résidu de l'évaporation (13 g.) n'était pas du tout résinifié, il réagissait vivement sur l'iodure de zinc-éthyle. Nous avons fait un dosage d'OH qui nous a montré que ce liquide, brut, contenait 95,0% du céto-alcool tertiaire. L'énol-alcool tertiaire aurait donné un dégagement gazeux sensiblement double.

Nous avons alors distillé notre produit, sous 4^{mm}.

Nous avons obtenu les fractions suivantes :

1° / 40-110° 1 g. 5.

2° / 110-140° 6 g. (bout avec décomposition partielle).

3° / Résidu résineux 4 g.

La seconde partie est intéressante, nous l'avons rectifiée et avons pu isoler 3 g. d'un corps pur, bouillant vers 125° sous 5 $\frac{m}{m}$.

Ce corps, même purifié, se décompose partiellement en bouillant et laisse un résidu analogue à celui qui restait à la première distillation ; d'où une perte assez grande.

Le produit de point d'ébullition plus élevé qui se forme au cours des distillations n'est pas distillable, car il se décompose : l'appareil se remplit de fumées et il y a une résinification intense. Nous pensons qu'il s'agit de produits de condensation dus à la pyrogénéation. Ils ne semblent pas pouvoir cristalliser.

Examen du corps bouillant vers 125°, sous 5 $\frac{m}{m}$.

Nous supposons que c'est le cétoalcool tertiaire $C^{14}H^{28}O^2$

$$n_D^{17^\circ} = 1,44508 \quad d_{17^\circ} = 0,8896.$$

$$\text{d'où } R_m = \begin{cases} \text{trouvée : } 68,40. \\ \text{calculé pour } C^{14}H^{27} (OH) : 68,39. \end{cases}$$

Analyse pour C et H.

$$\text{Substance} = 0,285.2 \quad H^2O = 0,314.0 \quad CO^2 = 0,773.0.$$

d'où :

trouvé	calculé pour $C^{14}H^{28}O^2$
C % = 74,0	73,7
H % = 12,2	12,3

Masse Moléculaire, par cryoscopie dans le benzène.

$$\text{Substance : } 0 \text{ g. } 612 \quad C^6H^6 = 17 \text{ g. } 67 \quad \Delta t = 0^\circ,75.$$

$$\text{d'où } M = 231 \quad \text{Calculé } C^{14}H^{28}O^2 = 228.$$

Dosage d'hydrogène actif, par $C^2H^5 ZnI$.

Donne la présence d'un (OH) dans la molécule (trouvé 96 %).

Ce corps ne fixe pas le Brome.

CONCLUSIONS

Nous en concluons que l'action du bromure d'isopropylmagnésium sur l'Undécane-dione-2-3 conduit uniquement à l'énol-alcool tertiaire,

La fonction émol, très labile, évolue au cours de l'hydrolyse malgré les précautions prises. Le rendement en céto alcool tertiaire est presque quantitatif (trouvé 95% avant la distillation) mais les rectifications l'abaissent notablement (vers 30%).

RECHERCHE DE LA CONSTITUTION DU CÉTO ALCOOL TERTIAIRE $C^{14}H^{28}O^2$.

Nous nous sommes demandés lequel des deux groupements cétoniques était émolisé.

Nous avons essayé d'oxyder notre alcool cétonique et recherché les produits de coupure, pensant que cette recherche nous permettrait de choisir entre les deux formules possibles :



a) Oxydation par l'Hypochlorite.

L'oxydation par l'hypochlorite de soude, donne avec les cétones en $(CO-CH^3)$ naissance à du chloroforme. Notre substance est facilement oxydée par l'hypochlorite alcalin.

Nous avons recherché le chloroforme et n'en avons pas trouvé du tout.

Le produit principal de la réaction possédait un point d'ébullition très élevé (supérieur à 200^0). Nous n'avons pu le définir exactement, vu sa trop faible quantité.

b) Oxydation par l'acide chromique.

Nous avons oxydé notre corps par un mélange sulfochromique, qui conduit avec les cétones en $(-CO-CH^3)$ à l'acide acétique.

L'oxydation était facile, même vers $30-40^0$ seulement.

Il ne se forme pas d'acide acétique.

Le produit principal est encore un produit à point d'ébullition très élevé. C'est un acide gras, donnant avec la soude une solution colloïdale de savon, dont l'acide, insoluble, est régénérable par HCl.

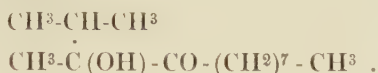
Nous avons dosé son hydrogène actif : le résultat de ce dosage indique qu'il s'agit de l'acide gras en C^9 :



CONCLUSION

Nous en concluons que notre céto-alcool $C^{14}H^{28}O^2$ ne renferme pas le groupement $(-CO-CH^3)$. C'est donc sur le CO voisin du CH^3 que s'est créée la fonction alcool tertiaire, et l'autre CO avait été énoisé.

L'analyse nous conduit à la formule suivante, représentant notre céto-alcool tertiaire :



Remarque : Nous avons essayé de préparer le diacétate de l'énol-alcool précédent, en acétylant le produit de la réaction magnésienne par l'anhydride acétique. Comme dans le cas de l'Isophorone, nous avons eu des hydrolyses partielles, et des décompositions au cours des distillations, si bien que cette recherche n'a conduit à aucun résultat intéressant.

B) ACTION D'UNE SEULE MOLECULE D'ISO C^3H^7MgBr SUR L'UNDECANE-DIONE-2-3.

Nous avons pensé que :

L'action de deux molécules du magnésien conduisant uniquement à l'énol-alcool tertiaire, il était fort possible que l'une des deux réactions : Enolisation, et réaction normale, eût lieu avant l'autre, lorsqu'on opérerait avec un défaut de magnésien.

Aussi, nous avons fait l'opération suivante : Nous avons préparé 1/15^o de molécule de bromure d'Isopropylmagnésium, dans 150 Cm³ d'éther, et nous l'avons ajouté, goutte à goutte, dans 1/15^o molécule de dicétone, en agitant très énergiquement. La température de réaction fut voisine de 40°.

Le dégagement de propane eut lieu jusqu'au bout.

Hydrolyse directe

Nous avons fait l'hydrolyse à l'aide du chlorure d'ammonium acétique ; décanté, lavé, etc..., et chassé l'éther.

Le résidu de l'évaporation de l'éther (12 g.) était très actif vis-à-vis de C^2H^5ZnI . Un dosage d' (OH) nous a donné une

teneur en monoénol égale à 60,5% en supposant qu'il ne se soit pas formé d'alcool tertiaire.

Nous en avons conservé un échantillon qui, après 5 heures, titrait encore 53%, et après 15 heures 32% de forme monoénolique.

Le reste (9 g.) a été distillé sous 12 mm.

Nous avons obtenu les fractions suivantes :

1° / 100-110° 5 g. 5.

2° / 110-150° 2 g.

3° / Résidu résineux 1 g.

La première fraction pourrait contenir le monoénol de l'Undécane-dione-2-3. Elle est, immédiatement après la distillation, nettement active vis-à-vis de C^2H^5ZnI . Nous avons fait un dosage d' (OH) et n'avons plus trouvé que 19% de forme monoénolique.

C'est donc qu'il s'agissait de l'énol, mais il a évolué en grande partie. Son instabilité semble donc fort grande.

L'énol qui existe est partiellement détruit au cours de la rectification.

L'indice de réfraction de cette fraction est :

$$n_D^{18,5} = 1,4333$$

alors que pour la dicétone initiale, nous avons :

$$n_D^{18,5} = 1,4326$$

Nous avons vu que la dicétone initiale contient sensiblement 12% d'énol libre. La petite augmentation de l'indice, soit 0,0007, est due aux 7% d'énol en plus.

La seconde fraction rectifiée sous 5-6 mm donne encore près d'un gramme de dicétone et autant de céto-alcool que nous en avons déjà obtenu. (Eb=125° sous 5 mm).

Nous avons essayé un autre moyen d'hydrolyse consistant à traiter l'énolate magnésien par l'acide acétique anhydre en solution dans l'éther. L'hydrolyse a lieu, fort bien, vers 0°.

Nous avons obtenu le même résultat que dans l'essai précédent. Il y avait 61% de monoénol dans le résidu de l'évaporation de l'éther, et 21% dans la fraction distillant vers 105°, sous 12 mm. Il y a 8 à 9 g. de dicétone récupérable sur les 12 g. 3 employés, et on obtient, en outre, environ 0 g. 5 à 1 g. de céto-alcool tertiaire.

CONCLUSIONS

Le bromure d'Isopropylmagnésium, agissant en excès sur l'Undécane-dione-2-3, énolese totalement le CO lié au radical (C^8H^{17}), et réagit normalement sur le CO, lié au ($-CH^3$).

Lorsqu'on traite la dicétone par une seule molécule de magnésien en s'arrangeant pour que ce dernier soit toujours en défaut, il y a deux possibilités : ou bien c'est l'énolesation, ou bien c'est la réaction normale qui se produit la première.

L'expérience montre que c'est surtout l'énolesation qui se produit car on retrouve 15 fois plus de dicétone que de céto-alcool tertiaire. La vitesse de l'énolesation est environ 15 fois plus grande que la vitesse de la formation de l'alcoolate magnésien.

Bien que l'instabilité de l'énol ne nous permette pas de l'obtenir à l'état de pureté, nous pouvons du moins espérer obtenir ses éthers sels.

Aussi nous avons fait les recherches suivantes :

Essai d'obtention des Ethers sels de la forme monoénolique de l'Undécane-dione-2-3

a) ESSAI D'OBTENTION DE L'ACÉTATE.

Le produit de la réaction magnésienne provenant de l'action d'une molécule d'Iso- C^3H^7 Mg Br, sur une molécule de dicétone, a été traité par l'anhydride acétique en quantité théorique vers -10° , en observant les précautions habituelles.

Après évaporation de l'éther, il y avait 10 g. de liquide qui, distillés sous $12^m/m$ ont donné les fractions suivantes :

1 ^o / vers $110-115^\circ$	3 g.
2 ^o / vers $140-150^\circ$	6 g. (avec décomposition partielle)
3 ^o / Résidu résineux	1 g.

La première fraction est jaune verdâtre ; son indice de saponification est voisin de zéro. Ce n'est pas un acétate, mais simplement de la dicétone initiale, très pauvre en énoles, car elle ne réagit qu'à peine sur C^2H^5ZnI .

La deuxième fraction possède un indice de saponification de 176, alors que le calcul donne pour l'acétate d'énol 248 et pour celui d'alcool cétonique 207.

A la rectification cette fraction se décompose, même sous

5^m/m. (Eb vers 130-135°) de sorte que l'indice de saponification n'augmente à peu près pas. Il y a résinification, la quantité de produit diminue fortement, et nous n'avons pas pu isoler de produit pur.

D'après le point d'ébullition (130-135°, sous 5^m/m) nous pensons qu'il s'agissait de l'acétate de l'alcool cétonique. Mais nous savons qu'il ne se fait que très peu d'alcool tertiaire. Comme la fraction en question est la plus importante, nous en concluons qu'elle contient l'acétate d'énol, entraînant, sans doute, un peu d'acétate de céto-alcool tertiaire. L'indice de saponification reste compris entre 170-180 après plusieurs rectifications. La résinification ne permet pas d'isoler un corps pur.

b) ESSAI D'OBTENTION DU BUTYRATE.

Nous avons remplacé dans l'opération précédente, l'anhydride acétique par l'anhydride butyrique.

Nous n'avons pas eu le butyrate d'énol à l'état de pureté, mais nous avons pu obtenir un produit, distillant vers 150-155°, sous 12^m/m, et dont l'indice de saponification a été trouvé : IS=183,5. Le calcul donne pour le butyrate d'énol IS=220. Notre résultat correspond à une teneur en butyrate d'énol égale à 83,5%. Ce ne peut être le butyrate du céto-alcool tertiaire, car la quantité obtenue est trop forte : 9 g. pour 12 g. 3 de dicétone mise en œuvre.

Mais l'impureté qui le souille ne se sépare pas à la distillation et l'indice de saponification tend plutôt à s'abaisser après rectification. Il y a décomposition partielle, sous l'effet de la chaleur : des fumées apparaissent, et souillent le produit rectifié en s'y dissolvant.

Nous avons déterminé la masse moléculaire de cette fraction, par cryoscopie dans le benzène.

Substance : 0 g. 676 C⁶H⁶=18 g. 08 Δt=0°,77.

d'où M=243.

Le calcul donne : 1° pour le butyrate de monoénol M=254.

2° pour le butyrate de céto alcool M=298.

Si nous avions du butyrate de céto alcool (pour lequel IS=188) il serait presque pur (IS trouvé=183,5) et ce ne sont pas 2.5 % d'impuretés qui pourraient abaisser sa masse moléculaire de 289 à 240.

Par contre, le butyrate de monoénol, peut très bien avoir sa

masse moléculaire abaissée de 254 à 240 par la présence de 16,5% d'une impureté dont la masse moléculaire serait voisine de 200.

Il s'agit donc bien du butyrate de monoénol, malheureusement la distillation ne peut nous permettre de l'obtenir plus pur.

Il est à noter que ce produit est à peu près incolore alors que l' α -dicétone ainsi que le céto-alcool, sont colorés en jaune.

Postérieurement, nous avons essayé de le rectifier encore, mais sous 5^m/m. Il passe vers 145-150° avec légère décomposition.

Nous n'avons pas pu obtenir mieux que IS=194,5, ce qui correspond à 11,8% d'impuretés.

Nous avons fait un essai analogue avec l'anhydride propionique.

Le résultat n'a pas été meilleur, au contraire, et nous n'avons pas isolé de corps intéressant.

Vers 150° sous 5^m/m, il se sépare une toute petite quantité d'un corps qui pourrait être le propionate du céto-alcool, mais nous ne pouvons l'affirmer d'une façon certaine.

CONCLUSIONS

Comme dans le cas de l'Isophorone, nous avons pu vérifier la formation des éthers-sels de l'énol, mais des difficultés d'ordre technique ne nous ont pas permis d'isoler ces éthers à un état de pureté suffisante pour pouvoir en faire l'analyse complète.

Il nous reste pour terminer cette étude, à faire l'hydrolyse de ces éthers, en vue de libérer l'énol.

Hydrolyse des Ethers-Sels du Monoénol.

Nous avons fait l'hydrolysé du butyrate :

Nous avons employé l'acide oxalique aqueux à 5%, à l'ébullition, selon la technique indiquée par MM. Grignard et Mingasson (1).

Nous avons mis le butyrate, tel que nous l'avions obtenu, c'est-à-dire à 88% de pureté, (4 g.) avec 10 cm³ d'acide oxalique à 5%. Nous chauffons 1/4 d'heure à l'ébullition, à reflux, séparons l'eau, séchions et distillons 5 à 6 gouttes, puis recommençons sur le reste, etc...

(1) MINGASSON, Thèse, Lyon, (1927). C. R. (1927) 185.1552.

Nous avons pu isoler ainsi de petites quantités de mélange céto énolique, titrant au maximum 45% d'énol.

Nous avons fait le même essai sur le propionate, brut, tel qu'on l'obtient après l'évaporation de l'éther, et léger chauffage dans le vide. Nous avons ainsi une quantité plus maniable de substance (10 g.). L'énol isolé, toujours par petites fractions, titrait, selon les distillations, de 27 à 48% de forme monoolique.

Il évoluait d'ailleurs très rapidement.

Nous avons essayé d'employer un stabilisant, l'anhydride phtalique en très petite quantité ainsi que le conseille Rumeau (1) mais le résultat ne fut pas sensiblement amélioré.

Propriétés de l'Enol libre.

Les mélanges céto-énoliques que nous avons ainsi obtenus ne donnent aucune coloration avec le perchlorure de fer (2), peut-être parce que cet éno1 est totalement insoluble dans l'eau ou encore parce qu'il évolue immédiatement sous l'influence du sel ferrique, dont l'hydrolyse particelle libère forcément un peu d'acide chlorhydrique.

La seule réaction qu'il donne nettement est celle sur les magnésiens et sur C^2H^5ZnI , qui nous a, comme d'habitude servi à le doser.

Son évolution est très rapide. Au bout de 1/2 à 1 heure, les mélanges cétoénoliques que nous avons pu obtenir ne réagissaient presque plus sur C^2H^5ZnI .

IV. CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'Undécane-dione-2-3, α -dicétone de poids moléculaire relativement élevé ($M=184$) est susceptible d'être éno1isée par les magnésiens.

Le groupement ($-CO-CH^3$), ne se prête pas à l'éno1isation ce qui peut servir l'explication à ce fait, que le diacéty1e n'est pas éno1isé (3) par $CH^3 Mg I$. Il réagit normalement sur le magnésien expérimenté : $IsoC^3H^7 Mg Br$.

(1) RUMEAU, Stabilisants et Tautomérisants des éno1s. *Bull. Soc. Chimique* (1924) 35.762.

(2) CLAISEN, *Ann.* (1894) 281.340.

TRAUBE, *Berichte* (1896) 29.1717.

KNORR, *Ann.* (1899) 306.376.

(3) ZELINSKY, *Loc. Cit.* Voir généralités sur l'Undécane dione 2-3,

Le (CO) lié au radical ($-C^3H^{17}$) s'énolise totalement sous l'action de l'Iso- C^3H^7 Mg Br.

La vitesse de cette réaction normale est environ 15 fois plus petite que la vitesse de l'énolisation, lorsque le magnésien est employé en défaut.

La forme monoénolique est très instable, et la présence de la fonction alcool tertiaire, en α , semble augmenter encore cette instabilité, puisque le céto-énol existe partiellement après l'hydrolyse par NH^4Cl acétique, tandis que l'alcool tertiaire-énol évolue entièrement pendant cette hydrolyse (1).

Les éthers-sels de cette forme monoénolique sont trop facilement décomposables pour être isolés à l'état de pureté. Leur hydrolyse, par l'acide oxalique à 5% donne, non pas l'énol pur, mais un mélange céto-énolique dont l'évolution est très rapide.

Cette étude sur l'Undécane-dione montre une fois de plus que l'énolisation par les organo-magnésiens est un phénomène absolument général.

Par contre, les difficultés qui se présentent dans la préparation des énoles, ne permettent pas de les obtenir d'une façon certaine. L'obtention des énoles purs est encore soumise au hasard. Si certains, suffisamment stables, comme le pulégonénol, s'obtiennent avec une facilité relative, beaucoup d'autres ont une vitesse d'évolution si grande qu'il semble à peu près impossible d'obtenir autre chose que des mélanges céto-énoliques, ne tardant pas à être complètement tautomérisés.

Tel est le cas de l'Undécane-dione-2-3. Le réactif de Grignard permet l'obtention facile de l'énolate magnésien, complètement stable. Malheureusement, les méthodes qui avaient parfaitement réussi dans le cas de la pulégone (avec Savard), échouent avec notre α -dicétone. Le problème de l'obtention des formes énoliques pures sera résolu le jour où l'on découvrira un stabilisant, qui empêchera l'évolution de l'énol, au lieu de la retarder (2).

(1) NOTE.— Sur l'influence de la fonction alcool sur la stabilité des énoles :

Rappelons ici que les acycloïnes $R-CO-CH(OH)-R$ (BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.* (1906) 35.629. KLINGER et STANDKE, *Ber.* (1891) 1269, *Ber.* (1898) 1217), possèdent une forme énolique, particulièrement instable, dont on connaît cependant des éthers sels. Nous avons travaillé, sans résultat appréciable sur ces corps. Il semble que la présence d'un (OH) alcoolique en α de l' (OH) énolique augmente l'instabilité de l'énol.

(2) RUMEAU, *Loc. Cit.* Les stabilisants des énoles retardent, mais n'empêchent pas leur tautomérisation.

CHAPITRE IV

ÉTUDE D'UNE β DICÉTONE L'ACÉTYL ACÉTONE

Son énoisation. — Ses dérivés

GÉNÉRALITÉS SUR LES CORPS POSSÉDANT DEUX GROUPEMENTS (CO) EN β :

Parmi les corps renfermant deux carboxyles, les plus étudiés, jusqu'à nos jours, semblent être ceux qui renferment ces deux groupements en β .

Depuis longtemps, les savants avaient remarqué que ces corps possédaient une remarquable aptitude à l'énoisation : Pour expliquer les réactions obtenues, ils devaient admettre que ces corps étaient capables de réagir tantôt sous leur forme cétonique, tantôt sous leur forme énolique, présentant ainsi un bel exemple de tautomérisation :

Nous ne citons pas ici ces nombreux travaux, dont nous avons donné un aperçu au début de cet ouvrage.

Nous rappelons seulement qu'ils aboutissent aux conclusions suivantes :

Les corps β dicétoniques contiennent normalement une certaine proportion d'énol libre. Cette proportion correspond à un équilibre entre les deux formes tautomères.

Les énoles de l'acétylacétone et de l'éther acétylacétique sont relativement stables ; et ont pu être extraits, par K. Meyer, en 1920 et 1921, du mélange céto-énolique ordinaire.

Si le cas des β dicétones et des éthers β cétoniques a été très

étudié au point de vue tautomeric, il n'en est pas de même au sujet de l'action des organo-magnésiens, encore mal connue, et présentant des anomalies.

Nous avons repris cette étude dans le but :

1^o D'obtenir les énoles libres ; 2^o d'étudier complètement l'action des magnésiens sur les β dicétones, et, si possible, d'apporter quelque éclaircissement à cette anomalie, consistant dans la non-réaction du deuxième groupement, cétonique ou éther-sel, selon qu'il s'agit de l'acétylacétone ou de l'éther acétylacétique.

Comme ces deux derniers produits présentent une grande analogie, nous n'avons pas voulu étudier l'un sans l'autre, et nous consacrons un chapitre spécial à l'éther acétylacétique.

I. — GENERALITES SUR L'ACETYLACETONE.

Nous ne reviendrons pas sur tous les travaux qui ont été faits, au point de vue tautomérie, sur cette dicétone, et dont nous avons énuméré les principaux.

Nous rappellerons seulement, ce qui a été fait au point de vue réactions magnésiennes :

En 1902, Zelinsky (1) traitait l'acétylacétone par $\text{CH}^3 \text{Mg}$ 1 et retrouvait la dicétone initiale après une vive réaction, au cours de laquelle se dégageait du méthane. Il obtenait en même temps, une très petite quantité d'un corps bouillant vers 100-102°, sous 16^m/m, et qu'il supposait être le glycol bitertiaire produit de la réaction normale du magnésien sur les deux fonctions cétones.

En 1908, Zerewitinoff (2) constate que le même magnésien, préparé dans l'oxyde d'amyle, donne, à 100°, un dégagement de CH^4 correspondant à un (H) actif par molécule, et à 0.82 (H) actif seulement à 20°. Ces chiffres correspondent respectivement à l'énolisation totale et partielle de l'une des fonctions cétone.

En 1911, Knorr et Fischer (3) isolent l'énol libre.

En 1923, A. Job et Reich (4) constataient que l'iodure de zinc-éthyle donnait la monoénolisation, tout comme l'organo-magnésien.

Par contre, la non réaction sur le second groupe cétone demeurait un fait inexpliqué

(1) ZELINSKY, *Berichte* (1902) 35.2139.

(2) ZEREWITINOFF, *Berichte* (1908) 41.2243.

(3) KNORR et FISCHER, *Berichte* (1911) 44.2771.

(4) JOB et REICH, *Bull. Soc. Chim.* (1923) 33.1414.

Nous avons pensé que les magnésiens allaient nous donner un moyen commode d'obtenir l'énol de l'acétylacétone, vu la très grande facilité avec laquelle s'énolise cette β dicétone.

Nous avons également voulu faire agir les magnésiens dans diverses conditions, en vue d'obtenir des réactions différentes de celle que l'on connaissait jusqu'ici, et, si possible, d'obtenir une réaction sur le second CO, ou d'apporter quelque lumière sur l'anomalie de cette dicétone.

II. — ENOLISATION DE L'ACÉTYLACETONE PAR LES ORGANO-MAGNÉSIENS.

Nous avons mesuré l'énolisation de l'acétyl-acétone en lui appliquant la même méthode qu'aux autres cétones que nous avons déjà étudiées.

Nous avons aussi conservé les mêmes agents, à savoir :

C^2H^5 Mg Br, iso- C^3H^7 Mg Br, tert.- C^4H^9 Mg Cl.

Notre but étant, non seulement de rechercher le maximum d'énolisation, mais aussi d'obtenir une réaction normale, au moins partielle, nous avons étudié l'influence de la température sur l'énolisation. Supposant qu'un abaissement de température devait diminuer le taux d'énolisation, nous avons fait nos mesures, non seulement à la température d'ébullition des solutions éthérées (environ 40°), mais aussi vers 0° et même au-dessous.

Or, un problème se posait : Chasser le gaz, qui, à basse température, est soluble dans l'éther, pour l'obliger à se dégager. Une solution s'offre tout d'abord : Chauffer le produit de la réaction magnésienne jusqu'à l'ébullition. Mais rien ne nous dit que ce chauffage ne poursuivra pas la décomposition du complexe magnésien, dans le sens de l'énolisation. C'est pourquoi nous avons essayé ici une autre méthode, dont nous avons donné la technique au début de cet ouvrage. Rappelons qu'elle consiste essentiellement à abaisser la température d'ébullition de l'éther, en créant une dépression au-dessus de lui. De telle sorte qu'il devient possible de faire dégager l'hydrocarbure, sans aucune élévation de température, et de voir si un chauffage postérieur à la réaction magnésienne est capable de prolonger ce dégagement.

Le tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus :

MAGNÉSIEEN DE	ACÉTYLACÉTONE EN GRAMMES	TEMPÉRATURE DE RÉACTION	MÉTHODE UTILISÉE	Vce DE GAZ DÉGAGÉ	H m/m	T°	F + F m/m	V° (cm3)	ÉNOLISATION %
C^3H^5Br	0,141 0,131 0,131 0,139	40 0 —10 0	Habituelle Chauffage ap. réact. emploi du vide	65 44 42 45	742 740 750 750	14 18 11 11	359 344 314 314	31,2 21,9 23,1 24,2	98,8 75 79 77,6
C^3H^7Br Iso	0,100 0,134 0,166	40 0 —5	Habituelle id. emploi du vide	49 52 56	742 743 739	15 15 12,5	375 375 377	22,5 23,85 28,4	101 79,5 76,5
tert. C^4H^9Cl	0,108 0,131 0,112	40 0 0	Habituelle id. emploi du vide	52 49 41	742 742 742	16,5 16,5 16	394 394 389	22,5 20,7 17,6	93 70,5 70
C^2H^5ZnI	0,171	40	Habituelle	75	750	14	360	36,7	96

CONCLUSIONS

Le cas de l'acétylacétone se présente comme tout à fait particulier. Les propriétés remarquables de cette dicétone sont : La facilité avec laquelle elle s'énolise, et l'absence de réaction sur la deuxième fonction cétonique. Les remarques que nous pouvons faire diffèrent de celles qui s'imposent habituellement. Tout d'abord, le pouvoir énoisant ne différencie plus les trois groupes de magnésiens : (primaire, secondaire, tertiaire). En effet, il y a toujours un des groupements cétoniques qui se trouve complètement énoisé, à 40°, quelque soit le magnésien.

Nous n'avons pas observé de réduction, sauf avec le chlorure de butyle tertiaire qui semble réduire partiellement à 40°. Environ 32 % du gaz dégagé sont absorbés par Br. A basse température, l'énolisation diminue, mais reste du même ordre de grandeur, avec tous les magnésiens.

A noter que le chauffage consécutif à la réaction ne prolonge pas cette dernière, puisque les dégagements gazeux sont de même importance, que l'on emploie la méthode habituelle de dosage ou sa modification avec emploi du vide. Nous reviendrons sur ce fait à la fin du chapitre V, dans un complément théorique.

Les résultats de cette étude nous indiquent que, pour préparer l'énol de l'acétylacétone et ses dérivés, on peut s'adresser indifféremment aux bromures d'éthyl ou d'isopropyl-magnésium. En outre, il sera sans doute possible d'obtenir une réaction normale, partielle, sur un (CO) en opérant à basse température. Nous admettons, en effet, que la portion non énoisée donne naissance à un alcool tertiaire, à moins qu'elle ne s'obstine à ne pas réagir, comme le fait le second (CO).

Quant à cette absence de réaction sur le second (CO) elle est inexpliquée. Nous essaierons de voir si elle est réellement impossible, et, dans ce cas, de trouver une explication à ce cas particulier de l'acétylacétone, et aussi de l'éther acétyl acétique, dont le groupement éther sel refuse, également, de réagir sur les organo-magnésiens.

Remarque : Nous ne pouvons pas employer notre méthode habituelle pour doser cet éno. En effet, les organo zinciques

énolisent totalement l'acétyl acétone (1). Mais, nous avons l'avantage d'avoir affaire à un émol déjà connu (2).

Il nous est donc facile de l'identifier, ne serait-ce que d'après ces constantes physiques.

D'autre part, la méthode au brome, de K.-H. Meyer (3) nous permet toujours de le doser (4).

(1) A. JOB et REICH, *Loc. cit.*

(2) MEYER et HOPFF (1921), *Loc. cit.*

(3) K.-H. MEYER (1911), *Loc. cit.*

(4) NOTA. — K. Meyer utilisait une solution $\frac{N}{10}$ de Br, dans l'alcool absolu. Une telle solution s'altère avec le temps. Nous avons utilisé également, comme solvant, le tétrachlorure de carbone pur, qui ne donne aucune altération et qui conduit aux mêmes résultats que l'alcool.

III. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

A) PRÉPARATION DE L'ÉNOL DE L'ACÉTYLACÉTONE EN PASSANT PAR SON ACÉTATE.

I. — Obtention de l'acétate d'énol.

Nous avons préparé cet acétate en traitant l'énolate bromo-magnésien par le chlorure d'acétyle.

PRÉPARATION DE L'ÉNOLATE :

Il s'obtient aisément par addition de l'acétylacétone (1/5 de molécule soit 20 g.), diluée de 2-3 fois son volume d'éther anhydre, dans 1/5 de molécule de $C^2H^5 Mg Br$, préparé dans 150 c. d'éther. La réaction est très vive et immédiate. L'éthane se dégage. Vers la fin, le produit réactionnel s'épaissit, et il est nécessaire d'entretenir l'ébullition et d'agiter pendant 20-30 minutes pour obtenir une réaction absolument totale. Il est bon d'employer un léger excès de magnésien (5 à 10% environ). L'énolate se présente sous forme de grumeaux blanc-verdâtre, formant une pâte avec l'éther.

ACÉTYLATION :

Après avoir refroidi le produit de la réaction précédente au voisinage de 0°, nous ajoutons le chlorure d'acétyle, en quantité théorique. Nous l'utilisons, dilué de 2 fois son volume d'éther anhydre, l'addition est faite, goutte à goutte, en agitant.

La réaction n'est pas vive, mais néanmoins assez rapide. Elle semble ralentie par la viscosité du milieu. Il faut encore la laisser s'achever à la température ordinaire, ou même à l'ébullition de l'éther, pendant 1 heure ou 2. L'agitation facilite beaucoup l'action du $CH^3CO.Cl$.

La suspension des sels halogénés de Mg. dans la solution étherée, est alors traitée par l'eau glacée, contenant un peu de CO^3NaH ; on épuise à l'éther, lave à l'eau, sèche sur SO^4Mg et distille l'éther.

A la rectification, nous séparons les produits suivants :

1^o Vers 125-140° sous 750^m/m (14-15 gr.)

2^o Vers 97- 99° sous 15^m/m (3 gr.)

La première fraction est constituée par de la dicétone régénérée. Son indice est :

$$n_D^{18} = 1,4473$$

Celui de l'acétylacétone initiale étant de 1,4535 et celui de l'énol pur : 1,4625 (1) à la même température, nous concluons qu'elle n'est pas riche en énol, et qu'elle a été nettement tautomérisée. Elle retient d'ailleurs un peu d'acide acétique.

EXAMEN DE LA 2^e FRACTION :

$$\text{Eb} = 97-99^\circ / 15^m / m.$$

Analyse pour C et H.

$$\text{Substance} = 0,1710 \quad \text{CO}^2 = 0,374 \quad \text{H}^2\text{O} = 0,109$$

$$\text{d'où} \quad \text{C}\% = 59,6 \quad \text{H}\% = 7,12$$

Masse moléculaire, par cryoscopie dans le benzène.

$$\text{Substance} = 0 \text{ g. } 484 \quad \text{C}^6\text{H}^6 = 17 \text{ g. } 6 \quad \Delta t = 0^\circ,99$$

$$\text{d'où} \quad \text{M} = 139.$$

A ces résultats correspondent la formule



qui est celle de l'acétate d'énol, pour lequel on a :

$$\text{C}\% = 59,2 \quad \text{H}\% = 7,04$$

Nous avons caractérisé la fonction éther-sel :

Indice de saponification

Trouvé : 552 Calculé pour l'acétate d'énol : 394.

Ce résultat, beaucoup trop fort, s'explique de la façon suivante :

L'acétylacétone se comporte comme un mono-acide par titrage en présence de bleu Poirier (2), et les sels formés sont des éno-lates.

Nous avons donc à titrer deux acides : l'acide acétique, et la β dicétone. En présence de phénolphthaléine, la saturation de

(1) MEYER et HOPFF, *Berichte* (1921) 54,580,

(2) ASTRUC MURCO, *C. R.* 131.944,

la dicétone est incomplète ; ce qui explique que le chiffre trouvé pour IS : (552) soit intermédiaire entre IS calculé : (394) et le double : (788).

D'ailleurs, en poursuivant le titrage précédent en présence de rouge de méthyle, on arrive à trouver $IS=765$, chiffre voisin de la théorie : (788).

Nous avons vérifié que la saponification par KOH régénère l'acétylacétone.

Voici les constantes de l'acétate d'énol de l'acétyl acétone :

$$\begin{aligned} Eb &= 97-99^{\circ}, \text{ sous } 15^m/m. \\ n_D^{18} &= 1,489,5 \quad d_{18} = 1,078. \\ \text{d'où } Rm &= \begin{cases} \text{trouvée } 35,85 \\ \text{calculée } 35,61 \end{cases} \end{aligned}$$

II. — Obtention de l'énol libre.

L'acétate d'énol est peu sensible à l'action de l'eau ; aussi nous lui avons appliqué le mode d'hydrolyse indiqué par MM. Grignard et Mingasson (1), d'après les observations de Rumeau, consistant à faire bouillir l'éther sel avec une solution aqueuse d'acide oxalique à 1 ou 2%.

Nous avons utilisé 6 à 8 fois plus de solution oxalique que d'acétate. L'hydrolyse est complète au bout de 3/4 d'heure à 1 heure.

On reconnaît qu'elle est achevée à ce fait que l'acétate insoluble a disparu.

Après refroidissement, la solution aqueuse, obtenue, est traitée par l'éther, afin d'en extraire l'énol.

Enol libre : Nous avons pu obtenir ainsi une petite quantité d'énol libre, dont l'indice de réfraction était :

$$n_D^{18} = 1,4562$$

et qui fixait 92% de Brome, vers -10° .

Or, K. Meyer et H. Hopff (2) indiquent, pour l'énol pur :

$$n_D^{10} = 1,4625$$

(1) MINGASSON, Thèse de Lyon, (1927), *C. R.* (1927) t. 185, p. 1552,

(2) K. MEYER et HOPFF, *Loc. cit.*, *Berichte* (1921) 54,580,

l'indice mesuré à 18° serait, à 10° :

$$1,4562 + 8^{\circ} \times 0,00045 = 1,4598$$

Ces deux chiffres concordent sensiblement. Cependant notre émol n'est pas pur, car il ne fixe que 92% de Br, alors que les auteurs précédents obtenaient une fixation de 99% de brome.

Son évolution est d'ailleurs rapide.

Nous l'avons suivie au réfractomètre :

Temps :	0 h.	$n_D^{18} =$	1,4562	Titre :	92%
—	1 h.	—	1,4550	—	80%
—	2 h.	—	1,4541	—	74%
—	3 h.	—	1,4534	—	68,5

l'évolution semble alors terminée. L'addition d'une trace de potasse n'apporte aucune modification notable.

D'ailleurs l'indice auquel l'émol est arrivé après 3 heures est celui de l'acétylacétone initiale : 1,5435.

CONCLUSION

Les magnésiens permettent la préparation de l'émol de l'acétylacétone. Cette préparation est toutefois assez malaisée. La difficulté provient : 1° du rendement assez faible en acétate d'émol ; 2° de la forte solubilité dans l'eau de l'émol libre, rendant difficile son extraction, et ne permettant que l'obtention de très petites quantités.

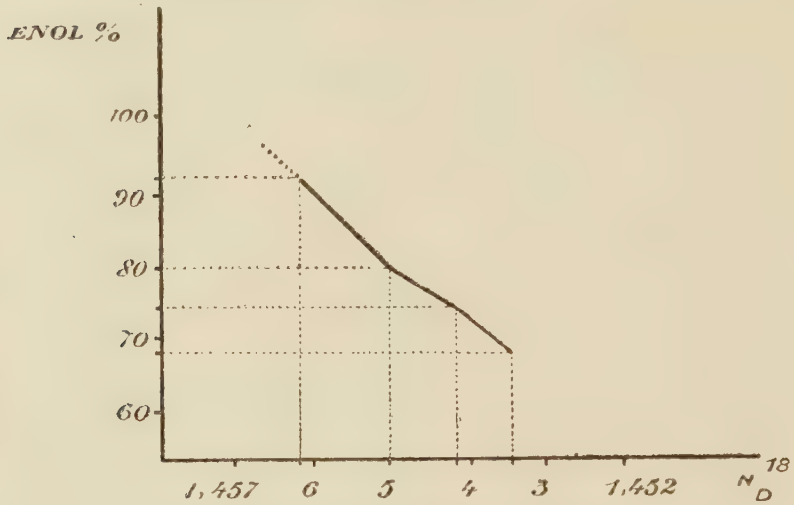
L'acétylacétone normale :

$$n_D^{18} = 1,4535$$

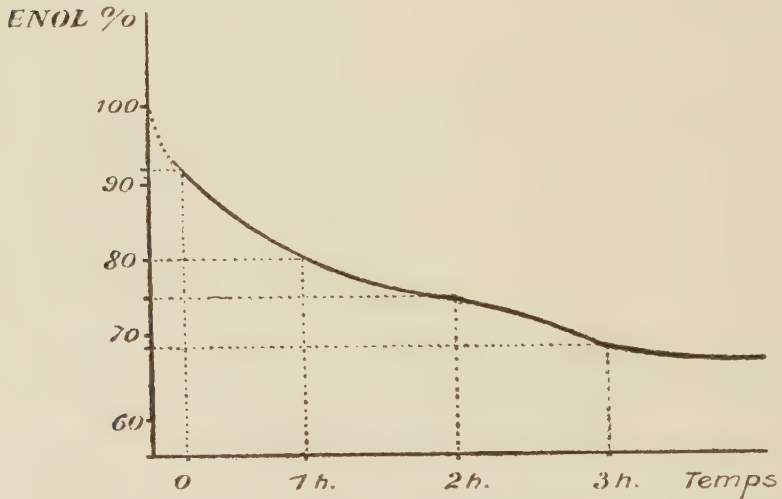
est riche en forme émolique. K. Meyer (loc. cit.) y trouve 83% d'émol ; et nous avons trouvé 68,5% dans l'émol ayant évolué. D'ailleurs, le résultat des études physicochimiques que nous avons citées au début de ce chapitre indiquait que l'acétylacétone avait une structure émolique.

Bien que l'équilibre céto-émolique corresponde à une teneur élevée en émol, cet émol pur est très labile, et évolue rapidement. Il est très sensible à l'action des agents tautomérisants, et pour l'obtenir, il est indispensable d'employer des réactifs très purs,

Les graphiques suivants représentent :



1° Les variations de l'indice de réfraction avec la teneur en énoI



2° L'évolution de l'énoI avec le temps.

La courbe (I) se rapproche d'une ligne droite.

La courbe (II), d'abord très inclinée, s'incurve et se confond avec l'horizontale correspondant à 68,5% d'énoI, marquant la fin de l'évolution,

**B) ACTION DE $C^2H^5 Mg Br$
SUR L'ACÉTYLACÉTONE
A BASSE TEMPÉRATURE.**

Nos mesures d'énolisation, indiquent que l'acétyl acétone est partiellement émolisée par les magnésiens, si on opère à basse température. Espérant que la portion non émolisée de l'acétylacétone réagirait normalement sur le magnésien et donnerait un alcool tertiaire, nous avons fait l'expérience suivante :

1/4 de molécule d'acétylacétone (25 g.) fut ajouté à 1/2 de molécule de $C^2H^5Mg Br$, dans les conditions que voici :

L'un et l'autre de ces deux réactifs étaient fortement dilués d'éther anhydre. Le magnésien était refroidi vers -50° , à l'aide d'un mélange de neige carbonique et d'acétone.

La dicétone fut versée, goutte à goutte, très lentement. Une agitation puissante, assurée par une palette rotative, évitait tout échauffement local.

L'excès de magnésien (1/2 molécule employée au lieu de 1/4 nécessaire) servait uniquement à maintenir en solution les produits de la réaction, qui se précipitent dans l'éther seul, gênant l'agitation et empêchant l'homogénéité nécessaire dans une semblable expérience.

Une fois l'addition terminée, nous avons laissé reposer pendant 1/2 heure, puis nous avons fait l'hydrolyse dans une solution concentrée de sel ammoniac, avec de l'acide acétique et de la glace.

Après les traitements habituels, dont un long épuisement à l'éther, nous avons distillé le produit obtenu : Nous avons isolé les fractions suivantes :

1 ^o 40- 60 ^o	sous 25 ^m /m	15 g.
2 ^o 60-110	—	4 g.

La première fraction est l'acétylacétone régénérée de son émol.

La 2^e fraction rectifiée donne un corps bouillant vers $82-83^\circ$ sous 24^m/m (environ 2 g. 5).

EXAMEN DU CORPS : $E_B = 82-85^\circ$ SOUS $24^m/m$.

Analyse pour C et H.

Substance = 0 g. 1885 $CO_2 = 0$ g. 450 $H_2O = 0$ g. 184
d'où $C\% = 65,0$ $H\% = 10,85$ $O\% = 24,15$

Masse moléculaire, par cryoscopie dans C^6H^6

Substance = 0 g. 768 $C^6H^6 = 19$ g. 7 $\Delta t = 1^{\circ}45$
d'où $M = 134$.

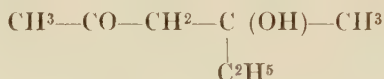
A ces résultats, correspond la formule : $C^7H^{14}O^2 = 130$,
représentant le céto-alcool tertiaire prévu et pour lequel on a :
 $C\% = 64,7$ et $H\% = 10,77$

Dosage d' (OH) par C^2H^5ZnI .

Notre corps possède un (OH) dans sa molécule (trouvé 103%).
Il a les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} n_D^{24} &= 1,4356 & d_{24} &= 0,936.0 \\ \text{d'où } R_m &= \begin{cases} \text{trouvée : } 36.28 \\ \text{calculée : } 36.02 \end{cases} \end{aligned}$$

Nous lui attribuons la constitution :



CONCLUSION

L'expérience précédente nous amène à conclure que le bromure d'éthyl magnésium réagit, à la température de -50° à raison de 1 molécule pour 1 molécule d'acétylacétone. Le pouvoir énolisant du magnésien doit avoir disparu, à cette température, car les 60% de dicétone récupérée correspondent à un peu moins que la teneur normale en forme énolique que nous avons trouvée de 68,5% et que K. Meyer indiquait de 83% (loc. cit).

La portion non énolique réagit normalement, puisqu'elle conduit à l'alcool tertiaire β cétonique correspondant. Le rendement est faible. De l'ordre de 8-10%, après rectification. Quant au deuxième groupement CO, il ne réagit pas à -50° , ce qui n'est pas étonnant, puisqu'il refuse encore de réagir à $+40^\circ$,

C) ESSAI DE RÉACTION TOTALE DU BROMURE D'ETHYLE MAGNÉSIUM.

La non-réaction des magnésiens sur le second groupement cétonique de l'acétylacétone est inexplicable. Sans doute, s'agit-il d'un empêchement dû à la constitution de la molécule, mais nous ne saurions donner aucune précision.

Espérant qu'une élévation de température provoquerait peut-être cette réaction, nous avons fait l'expérience suivante :

ACTION DE C^2H^5 Mg Br SUR L'ACÉTYLACÉTONE A HAUTE TEMPÉRATURE.

1^{re} phase : 1/5 de molécule (20 g.) d'acétylacétone sont ajoutés à 2/5 de molécule de C^2H^5 Mg Br, préparés dans 100 c. d'éther ; la température de réaction est voisine de 40°. Il y a alors uniquement énoisation d'un des groupements cétone.

2^e phase : Le produit de cette 1^{re} réaction, qui se présente sous forme d'une solution est chauffé au bain d'huile, et l'éther distillé. Nous avons élevé progressivement la température jusque vers 100-120°. Aucune réaction apparente n'a eu lieu, et nous avons finalement un solide pulvérulent, jaune-verdâtre.

Nous l'avons hydrolysé dans une solution saturée de sel ammoniac, avec de la glace et de l'acide acétique. Il n'y eut pas de dégagement de C^2H^6 au contact de l'eau, ce qui indique qu'il ne reste pas de magnésien. Après épuisement à l'éther, et traitements habituels, nous avons distillé les 16 g. de liquide obtenu ; et avons recueilli les fractions suivantes :

120—140°	sous	750 ^m /m	6 gr.
70—130°	sous	15 ^m /m	4-5 gr.
des résines noires			3-4 gr.

La 1^{re} fraction est constituée par de l'acétylacétone ayant échappé à la réaction.

La 2^e doit renfermer l'alcool β cétonique que nous avons déjà eu, et qui bout vers 80—85° sous 20^m/m,

Cette fraction est, en effet, active vis-à-vis de $\text{C}^2\text{H}^5 \text{ Mg Br}$, son indice d' (OH) atteint 78 % de celui de l'alcool β cétonique. A cause de la présence des produits résineux, il nous a été impossible d'isoler un corps pur par rectification de cette fraction supérieure.

Nous avons répété cette expérience, en modifiant le chauffage. Nous avons observé qu'une plus grande élévation de température conduisait à peu près uniquement à des résines, et, qu'un chauffage moins énergique augmentait la quantité de dicétone échappant à la réaction, quoique diminuant la résinification.

Au cours d'une expérience, où la température ne dépassa pas 80° , nous avons pu isoler une petite quantité (8 à 10 % de la théorie) d'alcool β cétonique, identique à celui qui vient d'être décrit.

CONCLUSIONS

Le résultat de cette recherche nous amène aux conclusions suivantes :

1^o La réaction du magnésien sur le 2^e (CO) a lieu, puisqu'on ne retrouve pas de magnésien libre.

2^o Le magnésien semble réagir normalement sur le 2^e (CO) puisqu'on retrouve de l'alcool tertiaire β cétonique, qui ne peut provenir d'une action partielle sur le 1^{er} CO qui est totalement énoisé. Mais l'élévation de température, nécessaire pour déterminer la réaction provoque des réactions secondaires, de condensation ou de polymérisation, d'où résultent une intense résinification et l'impossibilité d'obtenir un rendement convenable.

Notons qu'on ne retrouve pas de produits de coupure, tels que l'acétone, etc.

Nous donnerons quelques explications sur ce genre de réaction au chapitre V, concernant l'éther acétylacétique, sur lequel nous avons fait une recherche analogue, et dont le résultat a été intéressant.

IV. — CONCLUSIONS GÉNÉRALES

L'acétyl acétone subit une monoénoisation totale sous l'action des magnésiens, à la température de 40° .

Cette propriété nous a permis d'obtenir l'acétate d'énol et aussi l'énol libre,

Malgré la grande tendance à l'énolisation de l'acétyl acétone, et la constitution énolique prédominante dans le produit ordinaire, cet émol est très labile et évolue très rapidement.

A basse température, la monoénolisation n'est plus que partielle, et la proportion non émolisée réagit normalement, conduisant à l'alcool tertiaire β cétonique que nous avons décrit.

La réaction sur la 2^e fonction cétone n'est pas impossible. Une élévation de température la provoque. Elle conduit à l'émol-alcool tertiaire, qui évolue ensuite, conduisant au même céto-alcool que celui obtenu à basse température. Le rendement est très mauvais.

Nous n'avons jamais rencontré de glycol, alors que Zelinsky (loc. cit.) pense en avoir obtenu une très petite quantité.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'ETHER ACÉTYLACÉTIQUE

Son énolisation. — Ses dérivés

I. — GÉNÉRALITÉS.

Nous ne reviendrons pas sur ce que nous avons déjà dit au sujet des corps à fonction β dicétonique, au début du chapitre précédent. Nous rappelons seulement les faits essentiels qui concernent notre cas présent.

Depuis longtemps, on admettait l'existence de la forme énolique de l'éther acétyl acétique, mais sans jamais l'avoir saisie. On admettait entr'autres que le dérivé sodé obtenu dans la préparation de Claisen était un énoate.

En 1902, peu après la découverte des organo-magnésiens, M. Grignard (1) essayait l'action de l'iodure de méthyl magnésium sur l'éther acétyl acétique. Il était surpris de retrouver après une vive réaction, au cours de laquelle se dégageait du méthane, son produit intact. Il en concluait qu'il réagissait sous la forme énolique. Quant à la non-réaction sur la fonction éther-sel, elle présentait une anomalie inexplicable.

En 1908, Zerewitinof (2) opérant dans l'oxyde d'amyle, constatait que les organomagnésiens donnaient lieu à un dégagement d'hydrocarbure saturé correspondant à un (H) actif par molécule. En 1920, Ciuza (3) signale le même fait, pour C^2H^5 Mg Br, dans l'éther.

Confirmant cette hypothèse de la forme énolique, K.-H. Meyer (4) découvre, en 1911, l'existence d'une certaine propor-

(1) GRIGNARD, *Comptes rendus Acad.* (1902) 134.849, *Annales de Chimie* (1902) (7) 27.564.

(2) ZEREWITINOFF, *Berichte* (1908) 41.2243.

(3) CIUZA, *Gazzetta Ch. ital.* (1920) 50.53.

(4) K.-H. MEYER, *Lieb. Annalen* (1911) 381.212.

tion d'énol libre dans l'éther acétylacétique normal, et que cette teneur en énol correspond à un équilibre. Il donne également une méthode de dosage de cet énol, par le brome.

Nous ne reviendrons pas sur les nombreux travaux physico-chimiques relatifs à cet équilibre céto-énolique. Nous avons énuméré les principaux dans notre aperçu général sur les corps à fonction β dicétonique.

En 1920, Meyer et Scholler (1) isolent l'énol par des distillations « aseptiques » de l'éther acétylacétique normal.

En 1923, A. Job et Reich (2) remarquent que les organozinciques énolescent immédiatement cet éther, tout comme les magnésiens.

En 1924, Rumeau (3) étudie l'action des stabilisants et des tautomérisants de la forme énolique, sur l'énol de l'éther acétylacétique.

Dès 1927, au laboratoire de M. Grignard, M. Blanchon prépara l'énol de l'éther acétylacétique, à partir de l'énolate bromomagnésien obtenu avec le bromure d'isopropylmagnésium et en passant par l'acétate d'énol. Ce résultat, dont la publication a été retardée par diverses circonstances, figure dans la thèse que vient de soutenir notre camarade Blanchon (Thèse de l'Université de Lyon 1930). Dans l'intervalle, un autre élève de M. Grignard, M. Mingasson (4), en appliquant la même technique, a isolé, dans de bonnes conditions, l'énol engendré par la méthode Claisen.

Nous avons, à titre complémentaire, refait la préparation de l'énol libre. Le travail nous a été facilité par certains renseignements que nous a donnés M. Blanchon. Nous tenons à l'en remercier ici. Nous avons voulu aussi étudier plus à fond la réaction des magnésiens sur cet éther. Jusqu'à ce jour, ces réactions avaient été faites de la manière habituelle, c'est-à-dire, en milieu étheré et vers 30—40°. Nous avons pensé qu'en modifiant les conditions, il nous serait, peut-être possible d'obtenir des réactions nouvelles, avec le groupement éther-sel en particulier, ou tout au moins d'apporter quelque éclaircissement à l'inactivité inattendue de cette fonction.

(1) MEYER et SCHOLLER, *Berichte* (1920) 53.1410.

(2) A. JOB et REICH, *Bull. Soc. Chim.* (1923) 33.1414.

(3) RUMEAU, *Bull. Soc. Chim.* (1924) 35.762.

(4) MINGASSON, *Bull. Soc. Chim.* (1929) 45.716.

II. — ÉNOLISATION DE L'ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE PAR LES ORGANO-MAGNÉSIENS.

Nous avons vu que l'énolisation de l'éther acétylacétique avait déjà été mesurée. Mais les divers auteurs n'avaient utilisé que des magnésiens primaires : $\text{CH}_3 \text{ Mg X}$ et $\text{C}^2\text{H}_5 \text{ Mg X}$.

Nous avons voulu voir si les magnésiens secondaire et tertiaire se comporteraient de même, et aussi l'influence de la température sur l'énolisation par ces différents magnésiens.

Nous avons donc fait nos mesures avec nos magnésiens habituels :

$\text{C}^2\text{H}_5 \text{ Mg Br}$, iso $\text{C}^3\text{H}_7 \text{ Mg Br}$, tert. $\text{C}^4\text{H}_9 \text{ Mg Cl}$.

aux températures de 40° et de 0° .

Comme dans le cas de l'acétylacétone, et pour les mêmes raisons, nous avons utilisé concurremment à notre méthode habituelle, sa modification par emploi du vide.

Le tableau suivant résume nos résultats. :

(Voir tableau page suivante)

CONCLUSIONS

Nous sommes amenés à peu près aux mêmes conclusions que dans le cas de l'acétylacétone. L'éther acétylacétique présente les mêmes particularités que cette dernière, à savoir :

- 1° La grande facilité d'énolisation du groupement cétonique.
- 2° L'absence de réaction sur la fonction éther-sel.

Les différents groupes de magnésiens ont le même pouvoir énalisant. L'énolisation de la fonction cétonique est totale avec tous les magnésiens vers 40° .

A basse température, l'énolisation n'est que partielle, mais elle reste du même ordre de grandeur avec les magnésiens primaire et secondaire (75—83%). Elle diminue sensiblement dans le cas du tertiaire (61—64%) contrairement à ce que nous étions habitués à voir.

Cette anomalie peut s'expliquer de la façon suivante : Le chlorure de butyle tertiaire s'obtient avec un mauvais rendement, sa concentration est relativement faible, et il n'agit pas aussi brutalement que $\text{C}^2\text{H}_5 \text{ Mg Br}$, par exemple. Il se pourrait fort bien qu'il y ait des échauffements locaux, au cours de la réaction avec ce dernier magnésien, ayant pour effet d'élever le

MAGNÉSIE DE	ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE (gr.)	TEMPÉRATURE DE RÉACTION	MÉTHODE UTILISÉE	V° TOT. DÉGAGÉ cm ³	H m/m	T°	F + f m/m	V° cm ³	ÉNOLISATION % (MONO)
C^2H^5Br	0,143 0,1465 0,1315	40° 0° 0°	Habituelle Chauffage apr. réact. Emploi du vide	54 44 38	745 745 745	16 15,5 15,5	389 382 382	23,9 19,9 17,6	97 79 82,8
Iso C^3H^7Br	0,136 0,140 0,123	40° 0° 0°	Habituelle Chauffage apr. réact. emploi du vide	51 39,5 40	746 744 746	16,5 15,5 17,5	396 382 412	23,4 17,75 16,55	99,8 73,4 75
Tert. C^4H^9Cl	0,1315 0,134 0,123	40° 0° 0°	Habituelle Chauffage apr. réact. emploi du vide	49 33 30	744 744 744	15,5 17 15,5	382 404 382	22,05 14,05 13,5	97,4 60,8 63,7
C^2H^5ZnI	0,1375	40°	Habituelle	52	744	16,5	396	22,4	94,7

taux d'énolisation à froid. Ces échauffements locaux seraient insensibles dans le cas de tert. C^4H^3 Mg Cl. Il est possible que les chiffres trouvés avec C^2H^5 Mg Br et iso C^3H^7 Mg Br, à 0° soient trop forts. Il n'y a qu'une opération faite sur une plus grande quantité de produit, en milieu très dilué et avec une agitation convenable, qui pourrait nous l'indiquer.

Quoiqu'il en soit, il est possible de n'avoir qu'une mono-énolisation partielle. Nous pouvons donc espérer que la portion non énonisée donnera la réaction normale, comme le cas s'est présenté avec l'acétylacétone.

Nous essaierons également de faire entrer en réaction le groupement éther-sel, en modifiant les conditions opératoires, comme nous l'avons fait avec l'acétylacétone.

Comme dans le cas de cette dernière, il est à remarquer que la chaleur n'accroît pas l'énolisation une fois la réaction à basse température terminée. Ce sujet fera l'objet d'un complément théorique que nous exposerons à la fin du présent chapitre.

Nous n'avons pas observé de réduction par les organo-magnésiens.

Nous ne pouvons pas doser l'énol de l'éther acétylacétique, à l'aide de C^2H^5 ZnI, qui conduit à une mono-énolisation totale, tout comme les magnésiens. Nous utiliserons la méthode au brome de K. H. Meyer (Loc cit.) qui donne de bons résultats. Elle nous a indiqué une teneur de 7,9% de forme énonique dans l'éther acétylacétique qui va nous servir de matière première.

III. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

A) PRÉPARATION DE L'ÉNOL DE L'ÉTHÉR ACÉTYL ACÉTIQUE EN PASSANT PAR SON ACÉTATE

I. — Obtention de l'acétate d'énol.

Nous avons préparé cet acétate en traitant l'énolate bromomagnésien par le chlorure d'acétyle. Rappelons que Blanchon a déjà fait cette préparation en 1927, au laboratoire de M. Grignard et en utilisant l'iso C^3H^7 Mg Br.

PRÉPARATION DE L'ÉNOLATE :

L'énolate homomagnésien s'obtient en faisant tomber une molécule de C^2H^5 Mg Br dans 1 molécule d'éther acétylacétique, dilué d'éther anhydre. L'énolate est un solide blanc, d'allure pâteuse. La dilution doit être assez grande pour éviter une prise en masse. Il est bon de faire bouillir doucement l'éther pendant 1/2 heure ou 1 heure, après la réaction. L'énolate retient, en effet, une certaine quantité d'éther acétylacétique, qui arrive difficilement en contact avec le magnésien. L'agitation facilite la réaction.

ACÉTYLATION.

Lorsqu'on juge la réaction achevée, on ajoute une molécule de chlorure d'acétyle ; par petites fractions d'abord, puis de plus en plus vite, jusqu'à totalité. Contrairement à ce qui se passe d'habitude, la réaction n'est pas vive, elle est même très lente. L'énolate qui se présente sous forme de grumeaux très épais, réagit superficiellement et l'attaque ne se poursuit que lentement. L'agitation l'active beaucoup. Il est inutile de refroidir, car il n'y a aucune résinification. Le mieux est

d'opérer à l'ébullition (environ 40°) avec une agitation mécanique assez puissante pour désagréger les grumeaux d'énolate.

Au bout de 2 ou 3 heures, la réaction est achevée. Il ne reste plus d'énolate aggloméré, si, toutefois, l'agitation a été suffisante. On obtient une suspension pulvérulente dans l'éther, vraisemblablement de chlorure et de bromure de Mg.

On traite alors par l'eau glacée, neutralise par CO^3NaH , car il reste toujours un peu de $\text{CH}^3\text{CO Cl}$, n'ayant pas réagi, lave, sèche sur SO^4Mg calciné et chasse l'éther.

Après plusieurs rectifications dans le vide, on sépare deux produits distincts :

1° Vers 70—75° sous 15^m/m.

2° Vers 100° sous la même pression.

Le premier est de l'éther acétylacétique, régénéré de la portion d'énolate qui a échappé à l'acétylation.

La 2° est l'acétate d'énol.

Ce corps est identique à celui obtenu par Blanchon et plus récemment par G. Mingasson (1) qui indique les constantes suivantes pour l'acétate d'énol, obtenu par action de $\text{CH}^3\text{CO Cl}$ sur le dérivé sodé :

$$\text{Eb} = 90\text{--}91^\circ \text{ sous } 10^m/m.$$

$$n_D^{18} = 1,46906.$$

Notre corps a pour constantes :

$$\text{Eb} = 98\text{--}100^\circ \text{ sous } 15\text{--}16^m/m.$$

$$n_D^{21} = 1,46791.$$

ce qui ramené à 17° donne $1,46791 + 4^\circ \times 0,00045$ soit 1,46971.

Nous avons mesuré son indice de saponification, le chiffre trouvé ($\text{IS} = 643$) concorde sensiblement avec celui calculé ($\text{IS} = 651$).

Le rendement en acétate d'énol ne dépasse guère 50%. Or, l'acétate n'est pas saponifié par l'eau. De plus, nous retrouvons la partie correspondante d'éther acétylacétique régénéré. Nous devons donc admettre que la réaction de l'énolate avec $\text{CH}^3\text{CO Cl}$ n'est pas totale, à beaucoup près.

Ce fait se produisait également avec les autres cétones, rendant impossible l'obtention d'un éther acétique pur. Dans le cas présent, cette impossibilité n'existe plus, la différence entre les points d'ébullition de l'éther β cétonique et de l'acétate d'énol étant suffisante pour permettre le fractionnement.

(1) MINGASSON, *Loc. cit.*

II. — Obtention de l'énol libre.

Nous avons refait l'hydrolyse de l'acétate d'énol à l'aide d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 1% à l'ébullition.

L'acétate est traité par 5 fois son volume de solution oxalique. L'ébullition est maintenue 1/2 heure. L'acétate s'est dissous dans l'eau ; la saponification est totale.

Le moyen qui nous semble le plus commode pour extraire l'énol consiste à le reprendre par l'éther pur. La solution éthérée est lavée rapidement avec $\text{CO}_2\text{Na H}$ pour éliminer l'acide acétique dissous dans l'éther, ensuite à l'eau pure, séchée et distillée en présence d'une trace d'anhydride phthalique.

L'énol distille vers 75° sous $15^{\text{m}}/\text{m}$.

Si on a soin d'éviter toute action tautomérisante, on arrive ainsi à un énol presque pur.

Nous avons remarqué que cette préparation peut être manquée si les réactifs employés ne sont pas rigoureusement exempts de catalyseurs tautomérisants, tels que les acides minéraux, ou les bases. Le lavage au bicarbonate doit être rapide, car CO_2 a une action cétonisante sensible.

Après une opération bien conduite, nous avons pu obtenir un échantillon d'énol qui a fixé 94% de brome (d'après la méthode de K. Meyer (loc. cit).

Nous avons mesuré l'indice de réfraction à divers intervalles :

temps :	0 h.	$n_D^{19}=1,4464$	teneur	94%
—	1 h.	1,4348	en	64%
—	2 h.	1,4258	énol :	29,5%
—	3 h.	1,4228		16%
—	4 h.	1,4221		11,5%

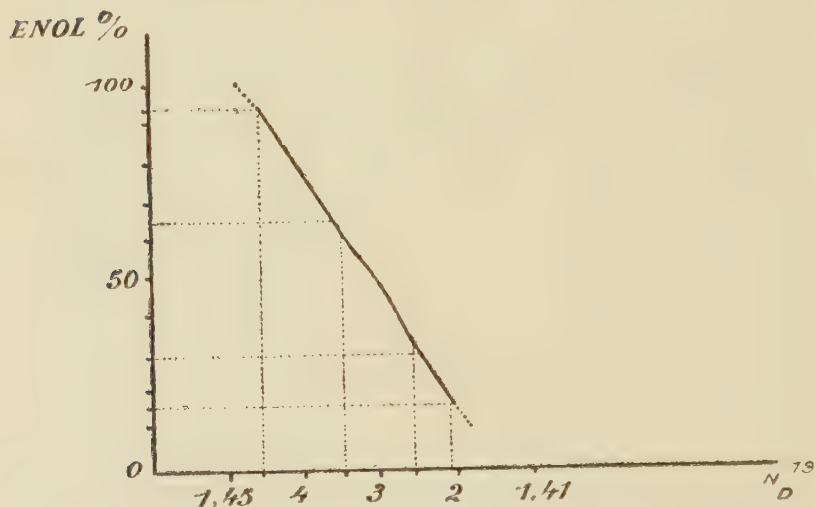
Après tautomérisation par une trace de potasse (la tautomérisation est immédiate et dure 10 à 15 secondes au plus) n_D est tombé à 1,4208, correspondant à une évolution totale (7% d'énol). L'éther acétylacétique initial donnait :

$$n_D^{19}=1,4195.$$

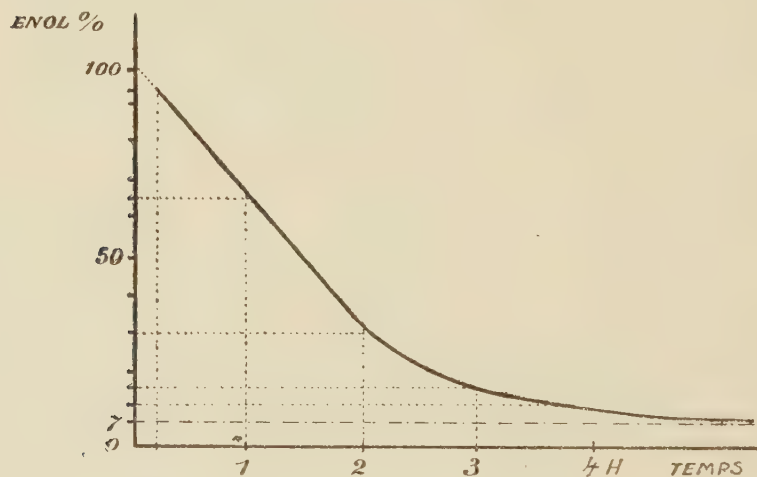
Cet énol est identique à celui obtenu déjà par K.-H. Meyer et par Mingasson. Le nôtre a évolué assez rapidement et devait contenir des traces d'impuretés.

Il donne une très intense coloration rouge violacée avec Fe^2Cl^6 . Il s'obtient avec un rendement de 50% environ, à partir de l'acétate, soit de 25% à partir de l'éther acétylacétique initial,

Nous donnons les deux graphiques suivants représentant :



(1) La variation de l'indice de réfraction avec la teneur en émol.



(2) L'évolution de l'émol avec le temps.

La courbe représentant n_D^{19} est sensiblement une droite. Celle représentant l'évolution est droite d'abord, puis l'évolution se ralentit, la courbe s'incurve et devient asymptote à l'horizontale correspondant à l'équilibre céto-énolique à 7% d'émol,

B) COMPARAISON ENTRE L'ÉNOLATE BROMOMAGNÉSIEEN ET LE DÉRIVÉ SODÉ DE L'ÉTHÉR ACÉTYL ACÉTIQUE

L'énolate bromomagnésien ne réagit pas énergiquement sur le chlorure d'acétyle. Ce fait est inaccoutumé. Contrairement, au dérivé sodé énoïque, notre énoate présente une sorte d'inertie réactionnelle. Nous avons voulu voir si cette inertie se conserverait dans d'autres réactions, se faisant bien avec le dérivé sodé.

C'est ainsi que nous avons essayé de faire réagir l'énolate magnésien sur les iodures alcooliques et sur l'iode.

1^o Action des iodures alcooliques.

Dans le cas du dérivé sodé, on obtient les dérivés substitués de l'éther acétylacétique (1).

Nous avons essayé de faire réagir C^2H^5I sur notre énoate. Après 10 heures d'ébullition (dans l'éther), aucune réaction n'a eu lieu, et les réactifs sont restés intacts.

Nous avons fait la même recherche avec $n.C^4H^9I$ dont le point d'ébullition plus élevé (129°) permettait de chasser l'éther et de chauffer jusque vers 100° .

Dans ces conditions, une réaction partielle avait lieu. Après 3 heures de chauffage, nous obtenions une masse translucide jaune verdâtre, qui, traitée par HCl étendu et glacé, régénérât encore une partie de l'éther acétylacétique et de l'iodure de butyle mis en œuvre. En fin de distillation, il reste un produit très visqueux, non distillable, même sous un vide de $4^m/m$, et qui ressemble à une résine peu colorée. Nous pensons qu'il s'agit d'un produit condensé ou polymérisé, mais nous n'avons pu déterminer sa constitution.

En faisant la réaction à l'ébullition de C^4H^9I , c'est-à-dire vers 130° , le résultat n'est pas meilleur, au contraire. La résinification est plus forte et la proportion de réactif ne réagissant pas ne diminue guère.

(1) WILSCENUS, *Ann.* (1877) 186.187.

CONRAD et LIMPACH, *Ann.* (1878) 192-155,

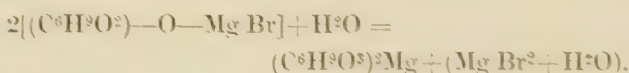
2° Action de l'Iode.

Nous espérons qu'il serait peut-être possible d'arriver à une préparation de l'acétylacétone, par l'intermédiaire du diacétyl succinate d'éthyle, comme dans le cas du dérivé sodé. Mais l'iode se refuse à réagir sur l'énolate bromomagnésien. Nous avons opéré sans succès dans l'éther, vers 40°. Nous avons essayé d'élever le point d'ébullition par addition de benzène, mais sans aucun résultat.

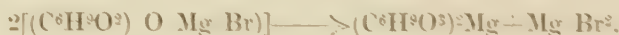
CONCLUSIONS

Il est à regretter que l'énolate bromomagnésien de l'éther acétyl acétique ait de si faibles aptitudes réactionnelles ne nous permettant pas d'obtenir d'autres dérivés que l'acétate d'énol et encore avec un rendement de 50% au plus.

Il semble que sa constitution soit différente de celle de l'énolate sodique. Habituellement, le groupement —Mg Br réagit facilement. Dans le cas présent, rien ne s'oppose apparemment à sa mobilité. Aussi nous pensons que le Mg est lié par ses deux valences à des radicaux organiques : La condensation suivante :



observée par M. Grignard (loc. cit.) au moment de l'hydrolyse, a peut-être lieu auparavant, en milieu éthéré et anhydre, selon le schéma :



On conçoit fort bien que ce dernier corps réagisse difficilement, car une coupure de la molécule doit avoir lieu avant que —Mg— puisse s'éliminer. Or, cette coupure est assez pénible à faire. En effet, lorsqu'on traite ce sel de magnésium $(\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^3)^2\text{Mg}$ par HCl ou SO^4H^2 pour en régénérer l'éther acétylacétique, il est nécessaire d'employer un acide assez concentré et chaud pour que la dissolution se fasse bien.

Si l'énolate de magnésium existe réellement sous cette forme dans l'éther, il ne semble pas possible de le faire réagir avec des corps n'ayant pas une très grande aptitude réactionnelle,

**C) ACTION DE $C^2H^5 Mg Br$
SUR L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE
A BASSE TEMPÉRATURE**

Espérant obtenir une réaction normale partielle sur la fonction cétone, nous avons refait sur l'éther acétylacétique la même expérience que sur l'acétylacétone, et qui nous avait permis l'obtention de l'alcool tertiaire correspondant.

Nous avons fait tomber 1/5 de molécule d'éther acétylacétique (26 gr.) dilué de deux fois son volume d'éther anhydre, dans environ 2/5 de molécule de $C^2H^5 Mg Br$, préparés dans 250 cm³ d'éther, et refroidi vers -20° . L'addition fut faite très lentement, goutte à goutte, en agitant. Le dégagement de C^2H^6 fut insignifiant, du fait de la solubilité de ce gaz dans l'éther froid.

L'excès de magnésien servait uniquement à maintenir l'énolate en solution, évitant une prise en masse qui aurait empêché une agitation suffisante.

A l'hydrolyse, la proportion (50%) du magnésien qui n'a pas réagi se décompose, et nous avons obtenu finalement, après dissolution de la magnésie par HCl dilué, une suspension éthérée du sel de Mg de l'éther acétylacétique, tout comme M. Grignard l'obtint, en 1902, à la suite d'une opération magnésienne faite vers 40° (loc. cit.).

Après épuisement à l'éther, nous avons séché et distillé ce dernier. Nous avons retrouvé un peu d'éther acétylacétique. Il n'y avait aucun produit supérieur.

Par contre, ce qui passait au début de la distillation avait une odeur très forte, bien différente de celle de l'éther β cétonique et rappelant nettement celles de l'acétone et de l'acétate d'éthyle. Nous avons repris les premières gouttes du distillat, et, après dissolution dans l'eau, essayé la réaction de Lieben (1), à l'iode et à la soude. Nous avons obtenu quelques aiguilles jaunes à odeur caractéristique d'iodoforme, indiquant la présence d'une petite quantité d'une cétone en $CO-CH^3$. La proportion d'éther acétylacétique retrouvé représentait 70% de la quantité mise en œuvre.

(1) LIEBEN *Annalen* (1870) 7-218 et 377,

CONCLUSIONS

Contrairement au cas de l'acétylacétone, nous n'avons pas obtenu l'alcool tertiaire de réaction normale. L'énolisation reste forte à basse température, et elle est de l'ordre de ce que nous avons trouvé lors de nos mesures d'énolisation.

Quant à la proportion non érolisée, nous ne pouvons pas admettre qu'elle ne réagit pas. Nous pensons que la réaction normale a lieu, mais que l'alcool tertiaire se coupe en méthyl éthyl cétone et en acétate d'éthyle :



ce qui explique que la réaction de Lieben ait été positive.

D) ESSAIS DE REACTION SUR LA FONCTION ETHER SEL

Lorsque M. Grignard (loc. cit.) traita l'éther acétylacétique par 3 molécules de $\text{CH}_3 \text{ Mg I}$ dans l'éther, à une température de 40—45°, au maximum, il n'obtint aucune réaction sur la fonction éther-sel, même après un contact prolongé.

Nous avons pensé qu'il s'agissait là d'une difficulté due à la structure de la molécule, autrement dit, d'un empêchement « stérique ».

La même difficulté s'est présentée dans le cas de l'acétylacétone. Une élévation suffisante de la température a permis de la vaincre. Nous avons appliqué le même procédé à l'éther acétyl acétique, et avons effectué la recherche suivante :

ACTION DE 3 MOLÉCULES DE $\text{C}^2\text{H}_5 \text{ Mg Br}$ SUR L'ÉTHÉR ACÉTYL ACÉTIQUE A TEMPÉRATURE ÉLEVÉE.

Après plusieurs essais, dans lesquels nous avons porté la température jusqu'à 150°, nous nous sommes arrêtés au mode opératoire optimum suivant :

1^{re} Phase. — Nous ajoutons 1/3 de molécule d'acétylacétate d'éthyle, dilué de deux fois son volume d'éther anhydre, à un molécule de $C^2H^5Mg\ Br$ préparé dans 350-400 cm³ d'éther. La température de réaction est voisine de 40°.

On réalise seulement la seule réaction d'énolisation du groupement cétone, consommant 1/3 de molécule de magnésien.

2^e Phase. — La solution d'énolate bromomagnésien dans les 2/3 de molécule de magnésien restants est chauffée au bain d'huile, en élevant progressivement la température.

L'éther distille d'abord, et le produit forme une pâte de plus en plus épaisse. Quand la température des réactifs atteint environ 60°, une réaction se déclare à la chaleur dégagée vaporise l'éther retenu dans la masse réactionnelle, dont le volume s'accroît considérablement. Le produit se dessèche peu à peu. Pour achever la réaction, il est nécessaire de chauffer encore pendant 20 ou 30 minutes, et jusque vers 100°. Sans ce chauffage, on retrouve une partie de l'éther acétylacétique, mais s'il est trop poussé, on augmente beaucoup la proportion de résines.

Après refroidissement et mise en suspension dans l'éther qui venait d'être distillé, nous faisons l'hydrolyse du produit jaune verdâtre, solide et pulvérulent, obtenu.

Après le traitement habituel et rectification, nous obtenons les deux corps suivants intéressants :

1°	60—63°	sous	22 ^m /m	11-12 g.
2°	60—90	—	5 ^m /m	6- 7 g.

et avec eux, 2 à 3 grammes d'éther acétyl acétique et un résidu résineux.

Nous ne retrouvons pas de produits légers, tels que l'acétone ou l'acétate d'éthyle, etc. Il n'y a donc pas de réaction de coupure.

EXAMEN DE LA FRACTION : $Eb=60—63$ sous 22^m/m.

Analyse pour C & H.

Substance=0 g. 1890 $CO^2=0$ g. 466 $H^2O=0$ g. 171.0
d'où $C\%=67,1$ $H\%=10,04$.

Masse moléculaire, par cryoscopie dans C^6H^6 .

Substance=0 g. 374 $C^6H^6=17$ g. 6 $\Delta t=0$ g. 75.
d'où $M=141$.

A ces résultats correspond la formule suivante :

$C^8H^{14}O^2=142$.

pour laquelle on a $C\%=67,5$ et $H\%=9,86$,

EXAMEN DE LA FRACTION : $Eb=80-90^{\circ}$ sous $5^m/m$.

Analyse pour C & H :

Substance = 0,1862 $CO^2=0,451$ $H^2O=0,183.5$.

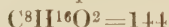
d'où $C\% = 66,6$ $H\% = 10,95$.

Masse moléculaire, par cryoscopie dans C^6H^6 .

Substance = 0,399 $C^6H^6=17,53$ $\Delta t=0^{\circ},76$.

d'où $M=149,7$.

A ces résultats correspond la formule suivante :

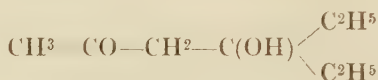


pour laquelle on a $C\% = 66,7$ $H\% = 11,1$.

RECHERCHE DE LA CONSTITUTION DE CES DEUX CORPS.

1^o Pour $C^8H^{16}O^2$ ($Eb=80-90^{\circ}$ sous $5^m/m$).

Un dosage d'H actif indique la présence d'un (OH) dans la molécule. Nous pensons qu'il s'agit de l'alcool tertiaire β cétonique provenant de la réaction normale du magnésien sur la fonction ether-sel, (l'énol libéré à l'hydrolyse s'étant ensuite tautomérisé) :



Il donne un semi carbazone qui fond vers 300° en se décomposant

$$n_D^{18}=1,448.37 \quad d_{18}=0,945 \quad \text{d'où } RM = \begin{cases} \text{trouvée : } 40,9 \\ \text{calculée : } 40,69 \end{cases}$$

2^o Pour $C^8H^{14}O^2$ ($Eb=60-63$ sous $22^m/m$).

Ce corps n'a pas d' (OH).

Il possède la fonction cétone, car il donne une semicarbazone. Cette dernière fond vers 275° .

Il possède une double liaison éthylénique, car il fixe immédiatement le brome, à raison de Br^2 par molécule. Une action prolongée du brome donne lieu à une substitution.

Nous pensons que le second oxygène est à l'état d'éther oxyde éthylique. Nous avons fait cette recherche d'après la méthode de Zeisel (1), consistant à couper la chaîne du moyen de HI de $d=1,7$ à l'ébullition. Il se forme de l'iodure d'éthyle selon le schéma :



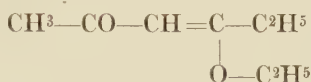
On recueille C^2H^5I dans NO^3Ag alcoolique, ce qui précipite de l'iodure d'argent.

(1) ZEISEL, *Monatshefte* (1885) — 6,989, (1886) 7,406,

La réaction a été positive. Nous avons effectué le dosage d'AgI qui nous indique la présence d'un groupement $\text{—O—C}^2\text{H}^5$ par molécule. Le résultat est un peu faible, l'attaque par HI étant assez difficile :

$$\text{Substance} = 0 \text{ g. } 345 \quad \text{AgI} = \begin{cases} \text{trouvé : } 0 \text{ g. } 50 \\ \text{calculé pour} \\ \text{un —O—C}^2\text{H}^5 = 0 \text{ g. } 562. \end{cases}$$

Le résidu de l'attaque par HI donne, avec Fe^2Cl^6 , une coloration rouge semblable à celle que donne l'acétylacétone. Nous concluons qu'il renferme, outre des résines, une β dicétone. Nous admettons que notre corps $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}^2$ possède la constitution :



Il a les constantes suivantes :

$$n_D^{18} = 1,448.9 \quad d_{18} = 0,924 \quad \text{d'où } \text{RM} = \begin{cases} \text{trouvée : } 40,8 \\ \text{calculée : } 40,28 \end{cases}$$

l'exaltation serait due à la présence de la double liaison conjuguée par rapport à celle du CO :

L'attaque par HI élimine $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$ et conduit à l'énol de la propionylacétone. C'est à cette dernière qu'est due la coloration rouge par Fe^2Cl^6 . Il n'est pas possible de caractériser autrement cette β dicétone, vu que HI doit la réduire en grande partie (1) en dérivés iodés de l'hexane, même en hexane, et la résinifier également.

Théorie de cette réaction.

Jusqu'à présent, on ne connaissait aucune explication sur la non réaction du groupement éther-sel de l'éther acétyl acétique, avec les magnésiens.

Nous pensons qu'il faut voir là un cas semblable à celui de l'empêchement stérique dû à la constitution de la molécule.

M. Vélon (2) a expliqué l'impossibilité d'hydrogéner les éthers-sels, sous pression réduite, par la théorie de l'empêchement stérique, appuyée sur la théorie électronique de la valence. Ces mêmes théories sont applicables dans le cas des magnésiens.

(1) A. COMBES, *Annalen der Chemie* (6) 12.233.

HI réduit l'acétylacétone en 2-4 di iodopentane à 95-100°, en 2 iodopentane vers 100-105° et en pentane vers 180°.

(2) P. VÉLON, Thèse, Lyon (1929).

Mais nous avons montré que cet empêchement n'est pas absolu. Il peut se comparer à un frottement, mais non à un blocage. De même qu'il n'est pas impossible d'hydrogéner les éthers-sels avec des réactifs énergiques, la réaction magnésienne a lieu dans les conditions où nous avons opéré.

Dans le cas général des éthers-sels, ce frottement de nature stérique n'est pas suffisant pour que le magnésien, réactif très énergétique, refuse d'entrer en réaction. Dans le cas particulier de l'éther acétyl-acétique et aussi de l'acétyl-acétone, il se trouve être plus élevé, et la réaction ne s'amorce plus que dans des conditions particulières. Mais rien ne nous dit pourquoi ce frottement est plus élevé que dans les autres cas.

On ne peut attribuer cette difficulté à l'énolisation du groupement cétonique voisin, car avec l'éther malonique, cette énolisation a lieu également (1) et n'empêche pas le 2^e groupement de réagir normalement.

Quoiqu'il en soit et, sans doute, à cause de la difficulté d'obtenir cette réaction, nous avons eu la chance d'obtenir, outre l'alcool tertiaire attendu, le corps intermédiaire correspondant à une action incomplète du magnésien sur la fonction éther-sel.

Il nous reste à expliquer la formation d'un tel corps, à fonction éther-oxyde d'énol de dicétone. En même temps, nous apportons un éclaircissement sur le mode d'action du réactif de Grignard sur la fonction éther-sel.

On admet que cette action a lieu ainsi :

Deux molécules de RMgX réagissent sur le groupement $\text{—CO—O—C}^2\text{H}^5$, l'une se fixe sur la double liaison (C=O) et l'autre réagit sur le $\text{—O—C}^2\text{H}^5$ qui se trouve remplacé par R avec élimination de $\text{C}^2\text{H}^5\text{—O—MgX}$.

On n'avait encore jamais pu séparer ces deux phases vu qu'elles se passaient en même temps, avec la même vitesse et qu'on ne retrouvait aucun corps de transition.

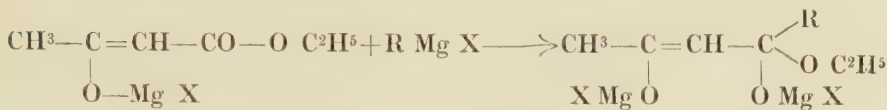
La constitution du corps bouillant vers $60\text{—}63^\circ$ sous $22^{\text{m}}/\text{m}$ que nous avons pu obtenir, permet de démontrer le mécanisme de cette réaction :

Appelons A) la phase : fixation de R Mg X sur le —CO—

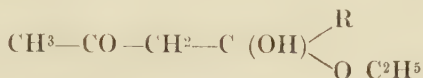
— B) — réaction de R Mg X avec le $\text{—OC}^2\text{H}^5$

(1) ZEREWITINOFF, *Loc. cit.*

Supposons que la phase A) ait lieu la première et représentons-la par l'équation :

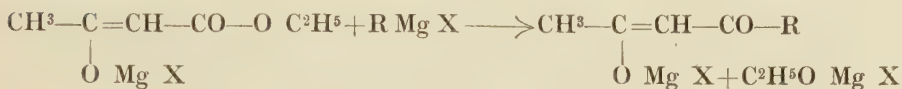


Après hydrolyse, nous allons être conduit au corps suivant :



premier composé intermédiaire possible (Nous admettons que l'énol se tautomérise).

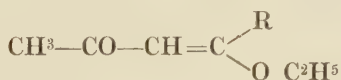
Supposons maintenant que la phase B) ait lieu la première. Elle se représente par l'équation suivante :



Après hydrolyse, nous aurions un émol de β-dicétone.

Or, le corps que nous avons obtenu n'a aucune propriété des β dicétones.

Par contre, la constitution que nous lui avons trouvée nous le fait rapprocher du premier composé intermédiaire envisagé. Il est à prévoir que ce dernier se déshydrate spontanément au moment de l'hydrolyse en donnant le composé :



qui correspond exactement au corps que nous avons obtenu.

Ce résultat apporte quelque lumière sur le processus de la réaction des magnésiens sur la fonction éther-sel, qui semble être le suivant : La phase qui a lieu la première est celle qui consiste en la fixation du magnésien sur la double liaison (CO). Ce n'est qu'ensuite que le groupement —O C²H⁵ s'élimine avec le Mg X d'une deuxième molécule de magnésien, pour être remplacé par le radical R du magnésien.

COMPLÉMENT THÉORIQUE AUX CHAPITRES IV & V

RELATIF A L'ÉNOLISATION A BASSE TEMPÉRATURE

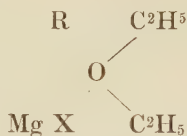
Au cours de nos essais d'énolisation à basse température sur l'acétylacétone et sur l'éther acétylacétique, nous avons pu remarquer que les pourcentages d'énolisation trouvés étaient sensiblement les mêmes, quelque soit la méthode employée : ou bien en chauffant après réaction, ou bien, à froid en provoquant par dépression, le dégagement du carbure dissous dans l'éther.

L'énolisation était donc totale lorsque la réaction magnésienne avait lieu vers 40° ; elle n'était plus que partielle en opérant vers 0°, mais un chauffage à 40°, consécutif à la réaction faite à 0°, était incapable de modifier le résultat de cette dernière.

Nous devons en conclure que l'énolisation est une réaction instantanée et définitive et dépendant seulement de la température à laquelle elle s'effectue.

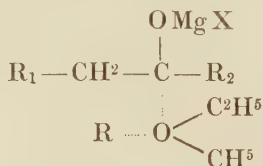
M. Grignard, dans la conférence qu'il fit devant la Société Chimique de France le 25 juin 1926, expose le mode d'action des organo magnésiens.

Le magnésien $R\ Mg\ X$ existe à l'état d'éthérate :



dans lequel l'oxygène est tétravalent.

L'action d'une cétone ($R_1-CH^2-CO-R_2$) sur cet éthérate conduit au complexe oxonium suivant :



dont le dédoublement, lorsque l'oxygène redevient bivalent, peut se faire de quatre manières différentes, généralement accompagnées du retour à l'éther oxyde initial :

1° Les deux radicaux se soudent, conduisant à l'alcoolate tertiaire. C'est le cas normal.

2° Le radical R du magnésien cède un atome d'H à celui de la cétone et s'élimine à l'état d'hydrocarbure éthylénique : R moins H, conduisant à l'alcoolate secondaire, de réduction de la cétone initiale.

3° Le radical de la cétone cède un atome d'H à R, qui s'élimine à l'état de carbure saturé RH. La cétone est transformée en énoate.

4° La stabilité du système se rétablit, non pas par migration d'un atome d'H, mais par la migration d'un radical.

C'est le seul cas que nous n'ayons pas rencontré dans notre travail.

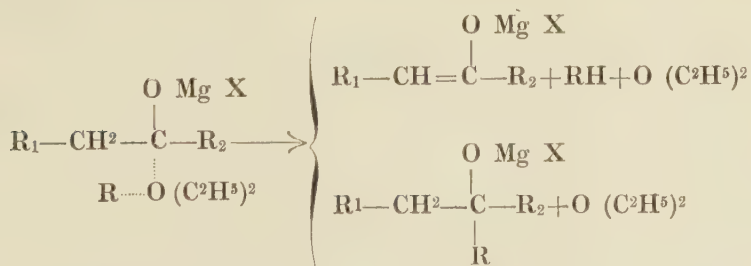
D'après les faits que nous avons observés, en étudiant l'action énalisante des magnésiens, à basse température, sur les corps β dicétoniques, il résulte que la décomposition du complexe oxonium a lieu immédiatement après sa formation.

S'il en était autrement, une élévation de température consécutive à la réaction devrait orienter la décomposition du complexe jusqu'à énoisation totale puisqu'à 40°, elle atteint 100%.

Au moment où la cétone arrive en contact avec le magnésien, le complexe oxonium prend naissance, *pour se dédoubler instantanément*.

A une température voisine de 40°, ce dédoublement a lieu uniquement dans le sens de l'énoisation.

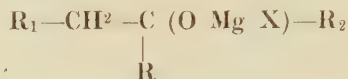
Mais si la température est très basse, il a lieu, non seulement dans le sens de l'énoisation, mais aussi dans celui de la réaction normale, selon le schéma :



et c'est la vitesse relative de ces deux réactions qui détermine leur proportion.

L'énolate et l'alcoolate sont alors à l'état de molécules simple.
L'énolate est parfaitement stable.

Quant à l'alcoolate :



Il ne peut plus perdre RH et se dédoubler à la manière de l'oxonium primitif. Un chauffage consécutif à sa formation est sans effet sur lui.

Ainsi donc, les phénomènes que nous avons observés viennent confirmer la théorie de M. Grignard sur les complexes oxonium. C'est bien grâce à eux que les magnésiens sont capables de réagir normalement ou anormalement sur les cétones.

Une réaction magnésienne doit être considérée comme se passant en deux phases: 1^o- La formation du complexe oxonium, et 2^o- son dédoublement. La 2^e a lieu instantanément après la première, et on peut les considérer comme à peu près simultanées.

On ne pourrait pas admettre que la réaction magnésienne ait lieu en une seule phase. Il faudrait alors expliquer l'énolisation par le départ de RH, dans l'alcoolate tertiaire, sous l'action de la température. Or, nous avons montré que cet alcoolate ne se dédouble pas.

Nous apportons donc une preuve de plus, à l'appui de l'existence des complexes oxonium, bien que leur vie infiniment courte les rende insaisissables, tout au moins dans les cas que nous avons étudiés.

CHAPITRE VI

L'ACÉTONYLACÉTONE

Son énoisation — Ses dérivés

I. — GÉNÉRALITÉS.

L'acétonylacétone semble avoir une certaine tendance à l'énoisation. Elle donne lieu à des réactions dans lesquelles il est manifesté qu'elle se présente sous sa forme énoïque.

Citons, par exemple, la cyclisation de cette γ -dicétone par déshydratation, qui conduit au diméthylfurane (1) et aussi la formation des dérivés diméthylés du pyrrol (2) et du thiophène (3) résultant de la condensation de l'acétonylacétone, soit avec l'ammoniac, soit avec le penta-sulfure de phosphore.

Dans ces réactions, l'acétonylacétone se comporte comme un diénol.

L'étude de l'énoisation de cette dicétone semble donc particulièrement intéressante, puisqu'elle est capable de conduire, non seulement à un monoénol, comme nous avons l'habitude de le voir, mais encore à une forme di-énoïque.

L'action des magnésiens sur l'acétonylacétone ne semble pas avoir été très étudiée.

En 1902 (4), Zelinsky faisant agir l'iodure de méthylmagnésien sur cette γ -dicétone, signale uniquement l'obtention d'un glycol bitertiaire, fondant à 93°. Il n'avait pas observé de dégagement gazeux.

C'est la seule opération magnésienne relative à l'acétonylacétone que l'on trouve dans la littérature chimique.

(1) DIETRICH et PAAL, *Berichte* (1887) 20.1085.

(2) PAAL, *Berichte* (1885) 18.2254.

(3) PAAL, *Berichte* (1885) 18.2252.

(4) ZELINSKY, *Berichte* (1902) 35.2139.

II. — ÉNOLISATION DE L'ACÉTONYLACÉTONE.

Nous avons repris ce travail, mais en recherchant s'il ne se dégageait pas un gaz. Nous avons pu constater, une fois de plus, que cette dicétone était capable d'être émolisée par les organomagnésiens.

Le but poursuivi étant l'obtention de la forme émolique libre, nous avons étudié cette émolisation avec seulement nos trois magnésiens habituels.

C^2H^5 Mg Br, iso C^3H^7 Mg Br, tert. C^4H^9 Mg Cl.
employés à la température d'ébullition de leurs solutions éthérées, qui correspond à l'émolisation maxima.

Le tableau suivant donne les résultats de cette étude :

(Voir le tableau, page suivante).

CONCLUSIONS

L'acétonylacétone est fortement émolisée par les organomagnésiens. Une gradation très nette s'observe, selon le genre de magnésiens employés. L'ordre habituel :

primaire-secondaire-tertiaire.

se retrouve dans le cas de cette γ -dicétone.

C^2H^5 Mg Br, émolise peu. (Environ 24% de monoémolisation). Il doit normalement se former 24% d'émol-alcooltertiaire et 76% de glycol bitertiaire, analogue à celui que Zelinsky (loc. cit.) obtint en 1902, avec CH^3MgI .

Iso- C^3H^7 Mg Br donne une monoémolisation totale. Là, comme dans le cas de l'Undécane dione —2—3, on peut se demander s'il y a : ou bien émolisation quantitative d'un des CO avec réaction normale sur le second ; ou bien émolisation simultanée de 50% de chaque CO, avec 50% de réaction normale sur chacun d'eux. La suite nous montrera que c'est la première hypothèse qui est la vraie.

Dans le cas de ces deux magnésiens, nous n'avons pas constaté de réduction appréciable.

Quant à tert. C^4H^9 Mg Cl, il conduit à la diémolisation. Avec ce dernier magnésien, il semble cependant y avoir une réduction partielle. Une partie du gaz dégagé est absorbée par le brome. Nous avons déjà vu que, dans ce cas-là, des substitutions ont facilement lieu, rendant la méthode peu précise. La réduction semble être de l'ordre de 25 à 40% au maximum (comptés en mono-réduction).

MAGNÉSIE DE	ACÉTONYLACÉTONE (EN GRAMMES)	V cm ³	H m/m	T°	F + f m/m	V°	ÉNOUSATION % (MONO)	RÉACTION NORMALE %
C ² H ⁵ Br	0,178	19	742	17	390	8.25	23.6	176.4
	0,119	13	742	17	390	5.65	24.2	175.8
	0,123	56,5	742	17	390	24.5	101.5	98.5
Iso C ³ H ⁷ Br	0,134	61	742	17,5	397	26	98.8	101.2
tert. C ⁴ H ⁹ Cl	0,056:5	49	755	17,5	397	22	198	2
	0,071.0	61	755	18	405	25.6	184	16
C ² H ⁵ ZnI	0,125	5	755	17	390	2.27	9.25	

Nous avons préparé notre acétonylacétone en saponifiant par le carbonate de potasse le diacétosuccinate d'éthyle (1) obtenu en traitant par l'iode, l'acétylacétate d'éthyle sodé (2).

Le rendement final de cette préparation est faible. L'acétonylacétone est fort coûteuse. Nous n'avons disposé que de petites quantités de substance, aussi nous n'avons étudié son émolisation qu'avec le magnésien le plus intéressant : le bromure d'isopropyl magnésium, qui conduit à la monoémolisation totale, et qui s'obtient facilement.

Le cas du chlorure de butyle tertiaire serait aussi très intéressant, mais la difficulté d'obtention de ce dernier réactif nous a fait préférer le précédent.

III. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

ACTION DE L'ISO—C³H⁷ Mg Br SUR L'ACÉTONYLACÉTONE.

1^o Essai d'obtention du diacétate d'émol-alcool tertiaire.

Nous avons traité 1/20 de molécule d'acétonylacétone par 1/10^o de molécule d'iso—C³H⁷ Mg Br, (vers 40^o) et avons acétylé par l'anhydride acétique, employé en quantité théorique et vers —10^o.

La résinification a été très forte.

A la distillation, il n'a passé que 1 g. 5 environ de produit, entre 70 et 200^o sous 13^m/m, et avec décomposition. Ce produit, agité avec de l'eau, donnait une solution acide.

Pensant que la résinification était due à l'anhydride, nous avons essayé l'hydrolyse directe.

2^o Essai d'obtention directe de l'émol alcool tertiaire.

A) Nous avons répété l'opération précédente, mais en hydrolysant le produit de la réaction magnésienne, par l'acide acétique anhydre dilué d'éther employé à basse température et

(1) KNORR, *Berichte* (1900) 33.1219.

(2) RUGHEIMER, *Berichte* (1874) 7.872.

en léger excès. Après traitements habituels par l'eau et le bicarbonate de soude, nous avons obtenu surtout des résines. Avant distillation, le produit (liquide) de la réaction contenait 26,8% d'alcool-cétonique. (Dosé par C^2H^6Zn1).

B) Dans un autre essai, nous avons hydrolysé sur de la glace et de l'acide acétique.

Le produit obtenu après l'évaporation de l'éther était jaune clair, assez visqueux, d'odeur assez agréable, rappelant à la fois la menthe et le camphre.

Il était indistillable, même sous très bon vide, la chaleur le résinifiant totalement. Il ne cristallise pas non plus. Nous avons vérifié qu'il ne contenait pas d'acétonylacétone libre (1).

Indice d'OH : Nous l'avons déterminé à l'aide de C^2H^6Zn1 . Il correspond sensiblement à celui de l'alcool tertiaire γ -cétonique prévu (trouvé : 92%).

Masse moléculaire : Nous l'avons mesurée par cryoscopie dans le benzène :

Substance=0 g. 708 C^6H^6 =22 g. 23 $\Delta t=0^{\circ},51$.

d'où $M=309$.

Cette grandeur moléculaire correspond au double de celle du céto-alcool tertiaire ($2 \times 158=316$).

L'action de l'iso C^3H^7 Mg Br sur l'acétonyl acétone, dans les conditions précédentes, conduit à un produit de condensation du céto alcool tertiaire, soit par polymérisation, soit par élimination d' (H^2O) entre deux molécules.

On ne retrouve ni acétonyl-acétone (régénérée de son diénol) ni de glycol bitertiaire.

Nous avons pensé que cette condensation était due à l'action trop énergique du magnésien.

Nous avons donc effectué la recherche suivante :

C) Nous avons fait la réaction magnésienne à basse température vers 0° , et l'hydrolyse a été faite dans une solution glacée de sel ammoniac et d'acide acétique. Après traitements habituels et élimination de l'éther dans le vide, nous avons distillé le liquide, fluide cette fois, sous $8^m/m$.

Nous avons isolé la fraction suivante :

75— 80° 2 g. environ

Il reste un résidu noir et goudronneux.

(1) Réactions de l'acétonylacétone : KNORR, *Berichte* (1886) 19,46.

Examen de la fraction : Eb 75-80° sous 8^m/m.

Indice d' (OH), déterminé avec C²H⁵ZnI.

Le résultat indique qu'il s'agit du céto-alcool tertiaire, à 93% de pureté : C⁹H¹⁸O².

Masse moléculaire, par cryoscopie dans le benzène.

Substance=0 g. 526 C⁶H⁶=21 g. 5 Δt=0°,75.

d'où M=163,5.

Il s'agirait donc, cette fois, du céto-alcool tertiaire (M=158).

Analyse pour C et H.

Substance=0 g. 276 CO²=0,687 H²O=0,282.

d'où C%=67,85 H%=11,25.

La formule correspondante est :

C⁹H¹⁸O²=158

par laquelle C%=68,3 et H%=11,4.

Nous avons mesuré :

n_D¹⁸=1,4771 d₁₈=1,001

d'où RM= { trouvée : 44,74.
calculée : 45,29

CONCLUSIONS

Le bromure d'isopropylmagnésium (2 mol.) agissant sur l'acétonylacétone (1 mol.) donne :

1° L'énolisation totale d'un des groupements cétoniques.

2° La réaction normale sur l'autre fonction cétone.

S'il y avait eu formation, moitié de diénol avec moitié de glycol, nous aurions retrouvé ces corps là, et non pas uniquement l'alcool tertiaire cétonique.



que nous avons obtenu.

Quant à la fonction émol, elle est totalement instable, et il n'en reste pas trace, après l'hydrolyse dans le sel ammoniac acétique.

3° — Essai d'obtention de la forme monoélique de l'acétonylacétone.

Espérant que, comme dans le cas de l'Undécane dione—2—3, l'énolisation du premier CO se ferait avant la réaction normale sur le deuxième, nous avons fait la recherche suivante ;

ACTION D'UNE MOLÉCULE D'ISO C³H⁷ MG BR SUR L'ACÉTONYLACÉTONE :

Nous avons fait réagir 1/20 de molécule de γ -dicétone sur 1/20 de molécule de magnésien, en ajoutant le magnésien dans la dicétone, diluée d'éther, et en agitant. Nous n'avons pas laissé la température dépasser 25-30° pour éviter une formation trop abondante de goudrons, tout en conservant une éno-lisation suffisante.

Nous avons fait l'hydrolyse à l'aide d'une solution glacée de sel ammoniac acétique, toujours selon la technique de MM. Grignard et Savard. Après traitements habituels, l'éther fut chassé dans le vide, et le résidu distillé sous 15^m/m.

Vers 75-80°, il passait un peu (3 g.) d'acétonylacétone contenant 26% de mono-énol seulement. (Dosé avec C²H⁵ZnI), et, d'indice de réfraction.

$$n_D^{19}=1,4264$$

alors que l'indice de la dicétone initiale était :

$$n_D^{19}=1,4242$$

Un autre dosage d' (OH) effectué 4 heures après, donne seulement 12% d' (OH) et l'indice est tombé à :

$$n_D^{19}=1,4235$$

IV. — CONCLUSIONS

L'acétonylacétone subit la mono-énolisation totale, sous l'influence du bromure d'isopropyl-magnésium.

L'une des deux fonctions cétone est intégralement éno-lisée, alors que l'autre réagit normalement avec le magnésien. On est ainsi conduit à un éno-late γ -alcoolate tertiaire bromoma-gnésien qui, par hydrolyse, régénère le céto-alcool tertiaire correspondant, l'instabilité de l'énol étant très grande.

Nous avons déjà fait la même constatation, à savoir que la présence d'un (OH) alcoolique voisin d'une fonction éno-lique augmente l'instabilité de cette dernière. C'est le cas des acy-loïnes préparées par MM. Bouveault et Locquin (1) et de l'al-cooltertiaire α -cétonique que nous avons obtenu en étudiant l'Undécane dione 2—3.

Comme dans le cas de cette α -dicétone, l'énolisation est la

(1) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.* (1906) 35,629,

réaction la plus rapide, et l'action d'une quantité limitée de magnésien sur l'acétonylacétone conduit à la forme monoénolique de cette dernière, sans que l'alcooltertiaire ait le temps de se former en quantité notable.

Ce monoénol est très instable. Après l'hydrolyse, on le retrouve presque complètement tautomérisé.

L'acétonylacétone a le grand inconvénient, outre son prix fort élevé, de donner de fortes résinifications, abaissant considérablement les rendements, et rendant son étude difficile.

En outre, ces goudrons ne sont sans doute pas étrangers à la tautomérisation très rapide de l'énol libre.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail :

I. — Nous avons effectué la mise au point d'une méthode de mesure de l'énolisation et de la réduction par les organo-magnésiens, ainsi que de dosage de tout hydrogène actif.

La modification que nous lui avons apportée nous a permis de constater que l'énolisation a une température donnée, est immédiate, et dépend uniquement de la destruction du complexe oxonium. Nos résultats vérifient en tous points la théorie de M. Grignard relative à ces composés intermédiaires.

II. — Nous avons étudié l'action des magnésiens sur une cétone éthylénique, voisine de la pulégone : l'isophorone.

Nous sommes tombés sur un cas exceptionnel, où l'énolisation pouvait être accompagnée uniquement de réduction.

L'énol était très labile, et les circonstances ne nous ont pas permis de l'isoler. Nous avons néanmoins pu montrer sa formation, le caractériser et suivre son évolution. Nous en avons conclu que la présence de deux doubles liaisons conjuguées n'est pas suffisante pour assurer la stabilité d'un énol.

Nous avons également prouvé l'existence de l'alcool de réduction : l'isophorol, mais des difficultés pratiques ne nous ont pas permis de le séparer dans des conditions parfaites.

Nous avons, en outre, observé la réaction de condensation sous l'influence des alcoolates magnésiens mixtes qui prennent naissance, et obtenu l'hydrocarbure de déshydratation de l'alcool tertiaire provenant de la réaction magnésienne normale, dans le cas d'une énolisation incomplète.

Dans la seconde partie, nous avons fait la même étude sur des dicétones : α , β et γ .

III. — Nous avons étudié l'énolisation d'une α —dicétone : l'Undécane dione —2—3. Nous avons montré que le bromure d'isopropylmagnésium agissait en deux phases :

1^o — Enolisation de la fonction cétone liée au radical le plus lourd.

2^o — Réaction normale sur l'autre fonction cétone.

Nous avons pu obtenir de petites quantités d'énol, partiellement tautomérisées et préparer l'alcool tertiaire α —cétonique résultant d'une réaction magnésienne complète.

IV et V. — Nous avons étudié, parallèlement, l'énolisation de deux corps β dicétoniques : l'acétylacétone et l'éther acétylacétique.

Nous avons préparé les acétates de leurs énols, isolé ces énols, et suivi leur évolution.

Nous avons, en outre, réussi à réaliser la réaction magnésienne sur le deuxième groupement carboxyle, et obtenu les alcools tertiaires β cétoniques correspondants. Dans le cas de l'acétylacétate d'éthyle, nous avons pu saisir les deux phases de la réaction d'un magnésien sur un éther sel, ce qui nous a permis d'en éclaircir le mécanisme.

VI. — Nous avons enfin étudié l'énolisation d'une α —dicétone : l'acétonylacétone. Cette dernière est susceptible de prendre les deux formes : mono et di-énolique.

L'instabilité du mono-énol et les mauvaises conditions dans lesquelles il prend naissance ne permettent pas de l'obtenir pur.

Nous avons préparé l'alcool tertiaire α —cétonique, résultant de l'action complète du magnésien.

Voici les conclusions essentielles que nous pouvons tirer de notre travail :

L'énolisation par les organo-magnésiens est un phénomène absolument général.

La méthode de préparation des énols, indiquée par MM. Grignard et Savard est susceptible d'être appliquée à toute cétone, énolisable par les magnésiens. Mais elle se heurte souvent à l'instabilité même de l'énol recherché.

Si la préparation d'un énol assez stable, comme le pulégonénol, est relativement facile, il n'en est pas de même dans le cas général, où l'énol possède une grande vitesse de tautomé-

risation. Cette évolution commence, en effet, dès la mise en liberté de la forme énolique, et si elle est trop rapide, il devient matériellement impossible d'obtenir un mélange riche en énol.

L'influence des stabilisants, bien qu'avantageuse, se montre encore insuffisante : s'ils retardent légèrement l'évolution ils ne l'empêchent pas.

Nous pensons que le problème général de la préparation des éols ne sera pleinement résolu que le jour où l'on découvrira un moyen, sinon d'empêcher, tout au moins de ralentir suffisamment l'évolution des éols trop instables.

SECONDE THESE

Proposition donnée par la Faculté

PHÉNOMÈNES D'EFFUSION DES GAZ ET APPLICATIONS

Lu et accepté,

Les Membres du Jury :

V. GRIGNARD.

R. LOCQUIN.

M. AUMERAS.

Vu et approuvé,

Le Doyen de la Faculté des
Sciences de Lyon, Mem-
bre de l'Institut :

V. GRIGNARD,

Vu et permis d'imprimer.

Lyon, le 10 avril 1930

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université :

JOSEPH GHEUSI.

ERRATA

- Page 31, 8^e ligne : factions *lire* fractions.
Page 40, 21^e ligne : hydrolisants *lire* hydrolysants.
Page 50, 9^e ligne : difiérencient *lire* différencient.
Page 51, Tableau : V^{∞} total, pour $C^2H^5 MgBr$: *lire* $25^{\circ},0$.
Page 53, 21^e ligne : calculé *lire* calculée.
Page 56, 28^e ligne : *supprimer : en —*
Page 73, 8^e ligne : molécole *lire* molécule.
Page 79, 31^e ligne : aviaent *lire* avaient.
Page 90, Formule : $—CO^3—$ *lire* $—CO^2—$
Page 91, 36^e ligne : $\Delta t=0\text{ g},75$ *lire* $0^{\circ},75$.
Page 100, 12^e ligne : suitvante *lire* suivante.
Page 108, 21^e et 27^e lignes : *lire* γ au lieu de α .
-

IMPRIMERIE
GÉNÉRALE
::: 2, :::
COURS SABLON
CLERMONT-FD

